



Universidad Autónoma de Madrid
Departamento de Física de la Materia Condensada

**Superconductividad y magnetismo
a través de la
espectroscopía túnel de barrido con punta superconductora**

Memoria presentada por:

Vanesa Crespo Rozada

para optar al grado de Doctora en Ciencias Físicas

Directores de la Tesis:

José Gabriel Rodrigo y Sebastián Vieira

Madrid, Junio del 2.009

A Pablo,

a mis padres

y a mi hermana

Agradecimientos

Esta tesis doctoral, si bien ha requerido de esfuerzo y mucha dedicación por parte de la autora y de sus directores de tesis, no hubiese sido posible sin la contribución desinteresada de todas y cada una de las personas que a continuación citaré.

En primer lugar mi más sincero agradecimiento a mis directores de tesis, José Gabriel Rodrigo y Sebastián Vieira, a quienes agradezco su total apoyo e inestimable dedicación durante la realización de esta investigación. A Sebastián, por haberme dado la oportunidad de formar parte durante estos años del Laboratorio de Bajas Temperaturas de la Universidad Autónoma de Madrid, por dirigirme con criterio en el desarrollo de esta tesis dándome la oportunidad de aprender de su experiencia, formándome como investigadora y transmitiéndome su confianza, tranquilidad y estímulo constante. A José Gabriel, por su atención continuada, por su inestimable ayuda, por las explicaciones *de pizarra* con las que tanto he aprendido y por su curiosidad por la Física que ha conseguido transmitirme.

También quiero agradecer de manera especial a Hermann Suderow, por ayudarme a dar los primeros pasos por el laboratorio, por la oportunidad de colaborar con él a lo largo de estos años, por su apoyo y confianza y por las interesantes conversaciones científicas.

Quien no haya experimentado la irresistible atracción de la ciencia, no podrá comprender su tiranía.... (Frankenstein, Mary Shelley) A veces la *tiranía* tiene forma de obstáculos técnicos. En este sentido quiero agradecer enormemente las rapidísimas soluciones y los consejos de Andrés Buendía. También quiero dar las gracias a los técnicos del departamento José, Santiago y Rosa, cuya labor ha sido fundamental para el día a día. A Manolo, por conseguir que nunca nos faltara el preciado helio líquido, por poner siempre una sonrisa y por sus ánimos.

Quiero dar las gracias también a todos los profesores del departamento de Física de la materia condensada, Raúl Villar, Nicolás Agrait, Miguel Ángel Ramos, Gabino Rubio y Farkhad Aliev, por su ayuda en numerosas ocasiones. A Elsa Fuentes por su eficiencia con los trámites y burocracia.

A todos mis compañeros. A *las niñas* de hace tiempo, María, Laura, Virginia y Belén con las que he compartido muy buenos momentos tanto dentro como fuera del laboratorio. A Roel, Rubén, Juanjo, Carlos, Juan, Andrés C., Guillermo, Eduardo, Óscar, Teresa, Curro, Bisher, Merzak, David, Ahmad, Andrés G., Ana y Tomás, por el magnífico ambiente de trabajo generado. Quiero agradecer de manera muy especial a Isabel. Porque aquel verano de hace ya unos cuantos años, llegamos las dos al laboratorio, una desde Madrid y otra desde Murcia y desde entonces su amistad se cruzó en mi vida. Por su gran calidad humana, por todo lo que me ha ayudado, y porque no me hubiera imaginado una persona mejor con la que compartir estos años de doctorado.

Quisiera agradecer también a mis amigos porque siempre han estado y estarán ahí.

Quiero expresar mi gratitud más especial a mis padres, José y Rosa María, a quienes por su proyecto de vida, perseverancia y generosidad con sus hijas, les debo *ser quién soy*. A mi hermana Ana Belén por sus ánimos, su sonrisa y su cariño.

Y por último, a ti Pablo, por tu apoyo incondicional, por animarme, por ayudarme, por esos *reset* tan necesarios de tardes de domingo con cine...gracias por existir.

Índice general

1. Introducción	5
2. Superconductividad y espectroscopía túnel	9
2.1. Introducción	9
2.2. Aspectos generales y características del estado superconductor	9
2.2.1. Descubrimiento y hechos experimentales básicos	9
2.2.2. Teorías fenomenológicas de la superconductividad	12
2.2.3. Teoría microscópica de la superconductividad: BCS	18
2.2.4. Tipos de superconductores	24
2.3. Densidad de estados de cuasipartículas en el estado superconductor . .	29
2.3.1. Anisotropía y superconductividad multibanda	30
2.3.2. Interacción electrón-fonón	34
2.3.3. Ruptura de la simetría de inversión temporal: rotura de pares de Cooper	38
2.4. Estudio del estado superconductor mediante espectroscopía túnel . . .	40
2.4.1. Efecto túnel y corriente túnel	40
2.4.2. Espectroscopía túnel	43
2.4.3. Uniones entre un metal normal y un superconductor	44
2.4.4. Uniones entre dos superconductores.	45
2.4.5. Efecto Josephson	47
2.4.6. Reflexiones de Andreev	52
2.5. Conclusiones	55

3. Sistema experimental	57
3.1. Introducción	57
3.2. Técnicas criogénicas	57
3.2.1. El criostato de ^3He	58
3.3. El microscopio de efecto túnel (STM)	63
3.3.1. Aspectos generales del STM	63
3.3.2. Peculiaridades del STM utilizado	65
3.3.3. Modos de operación del STM	77
3.4. Metodología de los experimentos	81
3.4.1. Preparación de las muestras	81
3.4.2. Fabricación de puntas superconductoras	83
3.4.3. Procedimiento de medida	85
4. Punta superconductora y confinamiento magnético nanoscópico	87
4.1. Introducción	87
4.2. Punta superconductora de plomo atómicamente afilada	88
4.3. Densidad de estados de la punta en distintas condiciones experimentales	97
4.3.1. Evolución de la densidad de estados con la temperatura	97
4.3.2. Efecto del valor de la transmisión de la unión.	99
4.3.3. Efecto del campo magnético en la densidad de estados.	103
4.4. Conclusiones	115
5. Superconductividad multibanda y campo magnético en NbSe_2	117
5.1. Introducción	117
5.2. Características del NbSe_2	118
5.2.1. Estructura cristalina	118
5.2.2. Propiedades electrónicas	119
5.2.3. Propiedades superconductoras	121
5.3. Estudio de las propiedades superconductoras	124
5.3.1. Densidad de estados del NbSe_2	124
5.3.2. Medida de la corriente Josephson	132
5.3.3. Espectroscopía Josephson de barrido a escala atómica	135
5.4. Estudio de la red de vórtices de NbSe_2 con punta superconductora . . .	137
5.4.1. Obtención del vórtice multibanda	138
5.4.2. Espectroscopía Josephson de barrido de la red de vórtices. . . .	146
5.4.3. Red de vórtices a distintos valores del campo magnético.	148

5.5. Conclusiones	150
6. Superconductividad y ferromagnetismo en ErRh_4B_4	153
6.1. Introducción	153
6.2. Características del ErRh_4B_4	156
6.2.1. Estructura cristalina	156
6.2.2. Estudios previos sobre superconductividad y magnetismo en ErRh_4B_4	158
6.3. Resultados experimentales de espectroscopía túnel en ErRh_4B_4	162
6.3.1. Caracterización de la densidad de estados local en función de la temperatura.	162
6.3.2. Evolución de la densidad de estados cerca de la transición ferromagnética	167
6.3.3. Estudio de las variaciones espaciales de la densidad de estados.	171
6.3.4. Detección a escala atómica de los momentos magnéticos del erbio	173
6.4. Conclusiones	179
7. Resumen y conclusiones generales	181

Desde su invención, en 1981 [1], el microscopio de efecto túnel, STM (scanning tunneling microscope), se ha mostrado como una potente herramienta en el estudio de muchos problemas tanto en física, como en química y en biología. Gracias a él se ha podido explorar, con resolución atómica, la superficie de muestras conductoras, así como manipular estructuras a nivel atómico [2], y observar, de forma directa, fenómenos cuánticos [3]. Se puede afirmar que el STM se ha convertido en un instrumento fundamental para la visualización, caracterización y manipulación de diversos tipos de estructuras, habiendo dado origen a toda una familia de microscopios de sonda local entre los que se encuentran el AFM (Atomic Force Microscope o microscopio de fuerza atómica), el SNOM (Scanning Near-field Optical Microscope o microscopio óptico de campo cercano) y el MFM (Magnetic Force Microscope o microscopio de fuerza magnética).

Las capacidades del STM como sonda espectroscópica son enormes ya que brinda información sobre la densidad de estados electrónicos de los materiales mediante la medida de la corriente túnel entre la punta del STM y la superficie de la muestra, en función del voltaje de polarización, de la distancia entre electrodos y de la posición sobre la superficie estudiada. La medida de la corriente túnel sobre un área de la muestra, de forma sistemática y controlada, ha dado lugar a la técnica denominada espectroscopía túnel de barrido, STS (scanning tunneling spectroscopy).

Los primeros experimentos de espectroscopía túnel, realizados por I. Giaever [4] con uniones túnel planas, permitieron confirmar la existencia de un gap de energías alrededor del nivel de Fermi que había sido predicho anteriormente por la teoría microscópica BCS de la superconductividad [5]. El STM por su parte añade la ventaja

de poder realizar espectroscopía túnel de barrido en distintas zonas de los materiales y permite obtener variaciones espaciales a escala atómica de distintos fenómenos como la superconductividad.

El STM utiliza como sonda una punta afilada de metal normal (oro, platino, wolframio) para realizar los estudios microscópicos y espectroscópicos de las superficies de materiales conductores, incluidos los superconductores. Sin embargo, sabemos que para estudiar problemas de gran interés en superconductores, es conveniente, por las razones que exponemos a continuación, utilizar como sonda otro superconductor, cuya densidad de estados esté bien caracterizada. Las ventajas de este tipo de espectroscopía son, por un lado, que las curvas espectroscópicas obtenidas presentan estructuras muy bien definidas que permiten determinar sin ambigüedad el gap que caracteriza la densidad de estados del superconductor estudiado, así como su evolución con la temperatura hasta la temperatura crítica, si ésta es inferior a la del superconductor del que está hecha la punta. Por otro lado, tal y como predijo B.D. Josephson [6], cuando dos superconductores se acoplan débilmente, de forma que haya un cierto solapamiento de las funciones de ondas de los condensados, se produce un transporte de pares de Cooper a voltaje cero. La determinación de esta corriente de pares de Cooper mediante la espectroscopía túnel de barrido con una punta superconductora abriría nuevas e importantes posibilidades para investigar la naturaleza del parámetro de orden de la muestra a escala local.

En este trabajo se ha desarrollado la capacidad que brinda el STM con punta superconductora (de plomo) para combinar la espectroscopía Josephson de barrido (SJS, scanning Josephson spectroscopy) con las técnicas de microscopía y espectroscopía túnel de barrido, STM/STS, usualmente utilizadas. Hemos obtenido así información de cómo se ve afectado el estado superconductor ante la presencia de campo magnético en diversas situaciones y materiales.

La mayor dificultad para la realización de estos estudios radica en la preparación de puntas superconductoras afiladas hasta tamaño atómico que permanezcan estables y libres de contaminación. El grupo donde se ha realizado esta tesis doctoral, Laboratorio de Bajas Temperaturas de la Universidad Autónoma de Madrid, LBTUAM, ha realizado una aportación instrumental muy significativa al resolver estas dificultades y desarrollar un método para preparar y caracterizar in situ a bajas temperaturas, puntas superconductoras de elementos bien conocidos como son el plomo y el aluminio. Contrariamente a otras propuestas de puntas superconductoras [7], ésta hace posible garantizar en todo momento el buen estado de la punta y, si existe alguna sospecha

sobre la misma, se puede hacer una nueva preparación sin alterar las condiciones experimentales.

El primer sistema que se ha investigado en esta tesis fue la propia punta superconductora. Para poder interpretar los resultados obtenidos en distintos materiales con campo magnético, es necesario conocer el comportamiento de la punta en situaciones similares. La punta superconductora acaba en un sólo átomo, pero su tramo final también está afilado hasta escala nanoscópica de forma que, sus dimensiones son comparables, o incluso menores, que las longitudes relevantes en superconductividad, la longitud de coherencia y la longitud de penetración del campo magnético. Esto se traduce en la posibilidad de observar cómo la densidad de estados de la punta se ve afectada por fenómenos de cuantización.

Uno de los materiales que se ha estudiado mediante espectroscopía túnel con punta superconductora de plomo es el NbSe_2 . Dicho material es un superconductor de tipo II en el que superconductividad y magnetismo coexisten en el denominado estado mixto o de vórtices. Los vórtices son zonas por las que el superconductor es atravesado por el campo magnético. El valor de dicho campo es el cuanto de flujo magnético y el tamaño del vórtice es característico de cada superconductor y está relacionado con sus longitudes características. El parámetro de orden está muy deprimido, o se anula totalmente, en el centro del vórtice. El hecho de que el NbSe_2 sea un superconductor multibanda, es decir, que distintas bandas en la superficie de Fermi presentan distintos valores de gap, se refleja en los vórtices, originando peculiaridades que hemos puesto de manifiesto con el estudio espectroscópico combinado STS y SJS.

Por último se ha estudiado el comportamiento de la superconductividad y el magnetismo en el superconductor reentrante ErRh_4B_4 . Este material se hace superconductor a una temperatura cercana a los 8K. A 0.8K, los momentos magnéticos de los iones de erbio se ordenan ferromagnéticamente, destruyéndose la superconductividad. Por esta razón se le denomina superconductor reentrante. En este trabajo se ha investigado con detalle la transición entre el estado superconductor y el ferromagnético.

El esquema a seguir en la presentación de este trabajo es el siguiente. Se comenzará describiendo los aspectos generales y características del estado superconductor centrándose en la forma en la que se ve afectada su densidad de estados (que es lo que se medirá con la espectroscopía túnel) ante la presencia de un campo magnético. Seguidamente, se describirá el sistema experimental utilizado. Todos los experimentos se han realizado en un STM instalado en un criostato de ^3He dotado de una bobina

superconductora que permite operar desde 0.3K.

Se presentarán y se discutirán en detalle los resultados obtenidos con la espectroscopía túnel con punta superconductora en los materiales estudiados, NbSe₂ y ErRh₄B₄. Y por último, se recogerán las conclusiones más relevantes que han surgido de esta tesis, y que serán su resumen más significativo.

Superconductividad y espectroscopía túnel

2.1. Introducción

En este primer capítulo se presentarán los aspectos generales y características del estado superconductor. Se describirá brevemente la teoría microscópica que permite explicar este singular estado de la materia, la teoría BCS, y cómo, a partir de ella, se obtiene la densidad de estados electrónicos que lo caracteriza. La medida de las variaciones de la densidad de estados de diversos superconductores ante la presencia de campo magnético constituye la base del trabajo experimental recogido en esta tesis, así que también se describirá de qué forma se ve afectada la densidad de estados de un superconductor ante campo magnético. Por último, se hace también necesario detallar los fundamentos de la técnica empleada para la realización de las medidas, la espectroscopía túnel.

2.2. Aspectos generales y características del estado superconductor

2.2.1. Descubrimiento y hechos experimentales básicos

Hace ya cien años, un nuevo fenómeno irrumpió en la historia de la ciencia: la superconductividad. Se denomina superconductividad a la capacidad intrínseca que poseen ciertos materiales para conducir corriente eléctrica con resistividad nula por debajo de una cierta temperatura, a esta temperatura se la denominó temperatura crítica, T_c .

Pero comencemos por el principio: ¿cuál es el origen microscópico de la

resistividad? Se puede dar una respuesta sencilla si se considera el caso de los metales. Los metales se caracterizan por la existencia de electrones libres, es decir, electrones no fuertemente ligados a los iones metálicos. Estos electrones, al moverse por el material, encuentran una serie de dificultades en su camino ya que pueden interaccionar con imperfecciones de la red cristalina o con iones que vibran fuera de su posición de equilibrio. Cuanto mayor sea el número de colisiones que experimenten estos electrones más difícil será abrirse camino por el material, es decir, la resistividad eléctrica será mayor. Por otro lado, hay que tener en cuenta un factor externo, la temperatura. Cuanto mayor sea la temperatura, mayor será el número de colisiones que se produzcan ya que, el aumento de la misma, produce un incremento de las vibraciones de los iones. Entonces, ¿qué ocurriría al bajar la temperatura?

Una de las primeras posibilidades en las que se pensó era que, al enfriar un material conductor, sus electrones se comportarían de manera similar a un gas, es decir, por debajo de una cierta temperatura se condensarían formando un líquido. De esta forma, la resistividad debería de aumentar ya que los electrones perderían su movilidad. Sin embargo, se observó que la resistividad eléctrica de los metales disminuía su valor a medida que bajaba la temperatura y alcanzaba un valor residual no nulo, figura 2.1.

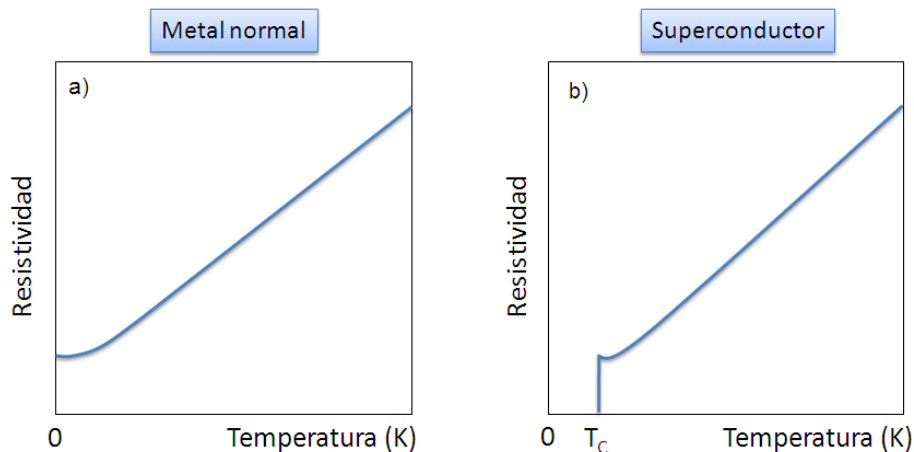


Figura 2.1: a) Resistividad en función de la temperatura para un metal normal. La curva es lineal en una amplia gama de temperatura, y la resistividad aumenta al incrementarse la temperatura, T . Conforme T se acerca al cero absoluto, la resistividad se acerca a un valor finito. b) Resistividad en función de la temperatura para un superconductor. Por encima de la temperatura crítica, T_c , la gráfica es como la de un metal normal. Sin embargo, a T_c , la resistencia cae a cero.

La dificultad para poder realizar medidas de resistividad eléctrica en función de la temperatura residía en que no se disponía de las técnicas necesarias para enfriar los materiales a temperaturas cercanas al cero absoluto. Fue el holandés

2.2. Aspectos generales y características del estado superconductor

H.Kamerlingh Onnes quien en 1908 consiguió un logro de proporciones gigantescas al licuar por primera vez helio (^4He). Gracias a eso, se abrió un nuevo rango de temperaturas en el que explorar las propiedades de la materia. Y fue él mismo quien lo aprovechó estudiando precisamente la conducción de los metales en función de la temperatura. En 1911, realizando estos experimentos en mercurio muy puro observó algo espectacular: la resistividad eléctrica del mercurio, que venía disminuyendo según bajaba la temperatura, se hizo bruscamente cero al llegar a 4K. A este nuevo estado de la materia lo llamó **superconductividad**.

Sin embargo, esta no sería la única peculiaridad de los materiales superconductores. En 1933 W. Meissner y R. Ochsenfeld [8] observaron que un superconductor ante un campo magnético externo aplicado, expulsaba por completo el flujo magnético de su interior. Este fenómeno de diamagnetismo perfecto es lo que se conoce como *efecto Meissner*.

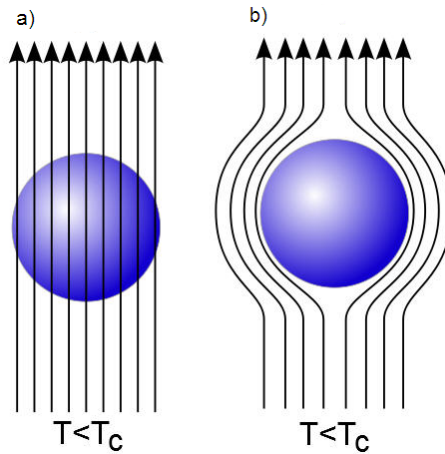


Figura 2.2: Representación esquemática del efecto Meissner. En a) se muestra cómo por encima de la temperatura crítica el campo penetra en el interior del superconductor, sin embargo, en b) se puede observar que por debajo de la temperatura crítica el superconductor expulsa el campo magnético de su interior.

Por encima de un cierto valor del campo magnético, el superconductor no es capaz de expulsar el campo magnético de su interior perdiendo por completo sus propiedades superconductoras. A dicho valor de campo magnético se le conoce como campo magnético crítico, H_c . Este campo crítico, está relacionado con la diferencia de energía libre entre el estado normal y el superconductor a campo cero, es lo que se denomina la energía de condensación del estado superconductor:

$$\frac{H_c^2(T)}{8\pi} = f_n(T) - f_s(T) \quad (2.1)$$

donde f_n y f_s son la energía libre de Helmholtz por unidad de volumen en el estado normal y superconductor a campo nulo respectivamente. Además, se encontró empíricamente que $H_c(T)$ dependía con la temperatura de la siguiente forma:

$$H_c(T) = H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (2.2)$$

siendo $H_c(0)$ el campo crítico a temperatura cero.

2.2.2. Teorías fenomenológicas de la superconductividad

Teoría de London

La primera teoría fenomenológica que explicó el efecto Meissner la desarrollaron en 1935 los hermanos London [9]. En ella separaron la densidad de electrones del sistema en una componente de electrones en estado superconductor, n_s , y otra en estado normal n_n . Consideraron que la densidad electrónica total, ($n_o = n_s + n_n$), se comportaba tal que: $n_s \rightarrow n_o$ para $T \rightarrow 0$, y $n_n = n_o$ cuando $T > T_c$. En el estado superconductor, las cargas responsables de la superconductividad, n_s , al no encontrar resistencia en el material, se aceleran indefinidamente ante la presencia de un campo eléctrico:

$$m\dot{v} = e\vec{E} \quad (2.3)$$

Tomando la densidad de corriente (*supercorriente*) $\vec{j}_s = n_s ev(r)$, se tiene que:

$$\vec{E} = \frac{m}{n_s e^2} \frac{d\vec{j}}{dt} \quad (2.4)$$

Si se considera un superconductor semi-infinito, situado en ($x = 0$) y se aplica un campo magnético, \mathbf{B} , paralelo a su superficie, combinando la ecuación anterior con las ecuaciones de Maxwell, se tiene que, en el interior del superconductor, se satisface:

$$\lambda^2 \nabla^2 \mathbf{B} = -\mathbf{B} \quad (2.5)$$

en donde $\lambda^2 = mn_s e^2 / \mu_0$

De esta forma, si se considera un campo magnético tal que $\mathbf{B} = B(x)\hat{z}$ se tiene que:

$$\lambda^2 \frac{d^2 B}{dx^2} = -B \quad (2.6)$$

La solución a ecuaciones de este tipo son de la forma:

2.2. Aspectos generales y características del estado superconductor

$$B(x) = ae^{-x/\lambda} + be^{x/\lambda} \quad (2.7)$$

en donde a y b son dos constantes de integración. El término de la exponencial positiva se corresponde con un campo que se incrementa indefinidamente con la distancia x y no tiene sentido físico, por lo que $b = 0$. Por otra parte, la condición de continuidad del campo en $x = 0$ implica que $a = B$. Así que se tendrá que:

$$B(x) = Be^{-x/\lambda} \quad (2.8)$$

es decir, el campo magnético decae exponencialmente con la distancia dentro del superconductor con una longitud característica, λ , denominada *longitud de penetración*. En el límite de temperatura $T = 0$, todos los electrones serán superconductores, $n_o = n_s$, de forma que considerando valores típicos para la densidad de electrones en los metales, ($10^{29}m^{-3}$), se puede estimar el valor de la longitud de penetración:

$$\lambda = \lambda_L(0) = \left(\frac{m}{\mu_0 n_s e^2} \right)^{1/2} \approx 17nm \quad (2.9)$$

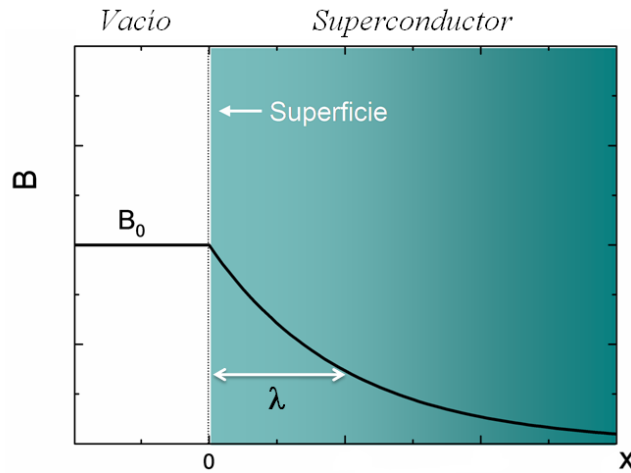


Figura 2.3: La ecuación de London predice el decaimiento exponencial del campo magnético en el interior del superconductor

Los hermanos London demostraron que, para expulsar el campo magnético de su interior, el superconductor crea unas corrientes superficiales, supercorrientes, que originan un campo opuesto al aplicado, de forma que el resultado es una situación de campo nulo en el interior. Tanto las supercorrientes como los campos magnéticos en los superconductores sólo pueden existir dentro de una capa de espesor λ .

Teoría de Ginzburg-Landau

En 1950 se consigue dar un paso más en la comprensión del comportamiento de un superconductor en el interior de un campo magnético. V.L. Ginzburg [10] desarrolla una teoría fenomenológica de la superconductividad basándose en la teoría de las transiciones de fase de L.D. Landau. La primera suposición de la teoría de Ginzburg-Landau es que el estado superconductor puede ser descrito mediante un *parámetro de orden* que resulta ser una función de onda compleja, $\psi(\vec{r}) = \sqrt{n_s}e^{i\varphi}$, tal que su módulo al cuadrado representa la densidad de electrones superconductores, $|\psi|^2 = n_s$, de forma que para $T > T_c$ este parámetro será cero.

Siguiendo el formalismo de esta teoría, cerca de la temperatura crítica, se puede expresar la diferencia de energía libre del estado superconductor respecto al normal mediante series de potencias de $|\psi|^2$. De esta forma, se tendrá que:

$$F = F_n + \alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{2m} |(-i\hbar\nabla - 2e\mathbf{A})\psi|^2 + \frac{|\mathbf{B}|^2}{2\mu_0} \quad (2.10)$$

donde F_n es la energía libre en la fase normal, α y β son parámetros fenomenológicos, m es la masa efectiva, A es el vector de potencial electromagnético, y $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ es la inducción magnética. Minimizando la energía libre con respecto a las fluctuaciones del parámetro de orden y el potencial vector, se llega a las ecuaciones acopladas de Ginzburg-Landau:

$$\alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi + \frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla - 2e\mathbf{A})^2 \psi = 0 \quad (2.11)$$

$$\mathbf{j} = \frac{2e}{m} \text{Re} \{ \psi^* (-i\hbar\nabla - 2e\mathbf{A}) \psi \} \quad (2.12)$$

donde j denota la densidad de corriente eléctrica y Re la parte real. La primera ecuación, que tiene interesantes similitudes con la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, determina el parámetro de orden, ψ , en una situación de campo magnético aplicado. La segunda ecuación proporciona la corriente superconductora.

En el caso de un superconductor homogéneo en ausencia de campo magnético externo, no se tendrá supercorriente y la ecuación para ψ se simplifica de la siguiente forma:

$$\alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi = 0 \quad (2.13)$$

Esta ecuación tiene una solución trivial, $\psi = 0$. Esto corresponde al estado normal del superconductor, que se tendrá para temperaturas, T , mayores que la temperatura

2.2. Aspectos generales y características del estado superconductor

crítica, T_c . Por debajo de la temperatura crítica, se tendrá una solución no trivial, ($\psi \neq 0$). Teniendo esto en cuenta, la ecuación anterior queda de la siguiente forma:

$$|\psi|^2 = -\frac{\alpha}{\beta} \quad (2.14)$$

Cuando el lado derecho de esta ecuación es positivo, no hay una solución distinta de cero para ψ . Sin embargo, se puede conseguir una solución no trivial si se supone la siguiente dependencia con la temperatura para α :

$$\alpha(T) = \alpha_0(T - T_c), \quad \alpha_0/\beta > 0 \quad (2.15)$$

De esta forma, por encima de la temperatura crítica, la expresión $\alpha(T)/\beta$, es positiva y el lado derecho de la ecuación (2.13) es negativo. Por lo tanto, solamente existe la solución $\psi=0$. Por debajo de la temperatura crítica, el lado derecho de la ecuación es positivo y existe solución no trivial:

$$|\psi|^2 = -\frac{\alpha_0(T - T_c)}{\beta} \quad (2.16)$$

ψ se aproxima a cero a medida que T se acerca a T_c , que se corresponde con el comportamiento típico de una transición de segundo orden.

Las ecuaciones de Ginzburg-Landau proporcionan resultados muy interesantes, pero quizás, el más importante es que permiten definir unas longitudes características en el superconductor:

La longitud de penetración: $\lambda(T)$, que caracteriza la distancia sobre la cual el campo magnético puede penetrar en el interior de un superconductor:

$$\lambda(T) = \left(\frac{m\beta}{e^2\mu_0\alpha(T - T_c)} \right)^{1/2} \quad (2.17)$$

La longitud de coherencia, $\xi(T)$: que caracteriza la distancia sobre la cual el parámetro de orden puede variar.

$$\xi(T) = \frac{\hbar}{|2m\alpha(T - T_c)|^{1/2}} \quad (2.18)$$

La relación de estos dos parámetros se define como el parámetro de Ginzburg-Landau: $\kappa(T)$

$$\kappa = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} \quad (2.19)$$

Conviene resaltar que, debido a la dependencia que tienen tanto la longitud de coherencia como la de penetración con la temperatura, ambas longitudes divergerán para valores de temperatura próximos a T_c .

Las ecuaciones de Ginzburg-Landau, permiten también obtener otros resultados y fenómenos relativos al superconductor, uno de ellos es lo que se conoce como la cuantización del flujo magnético. A partir de la primera ecuación de Ginzburg-Landau y considerando que cerca de la transición el parámetro de orden es pequeño, se podrá reescribir:

$$\frac{1}{2m}(-i\hbar\nabla - 2eA)^2\psi = -\alpha\psi \quad (2.20)$$

que recuerda bastante a la Mecánica Cuántica:

$$H\psi = \frac{1}{2m}(-i\hbar\nabla - 2eA)^2\psi = -\alpha\psi = E\psi \quad (2.21)$$

donde H es el hamiltoniano. También se puede reescribir la segunda ecuación en términos de la fase del parámetro de orden y de la velocidad:

$$j = \frac{2e}{m}|\psi|^2(\hbar\nabla\varphi - 2eA) \equiv 2e|\psi|^2 v_s \quad (2.22)$$

es decir:

$$\hbar\nabla\varphi = m v_s + 2eA \quad (2.23)$$

Por otro lado, la regla cuasiclásica de cuantización de Bohr-Sommerfeld para un electrón en un campo uniforme se puede aplicar al momento \mathbf{p} :

$$\oint \mathbf{p} \cdot d\mathbf{l} = n2\pi\hbar \quad (2.24)$$

Recordando de la mecánica cuántica que el operador cantidad de movimiento se expresa como $p = -i\hbar\nabla$ y que, según se dedujo anteriormente:

$$E = \frac{1}{2m}(-i\hbar\nabla - 2eA)^2 = \frac{1}{2m}(m v_s)$$

Se tiene que:

$$\oint \mathbf{p} \cdot d\mathbf{l} = \oint (2eA + mv_s)dl = n\hbar2\pi$$

Y utilizando la ecuación (2.23) se llega a:

$$\Phi' = \Phi + \frac{1}{2e} \oint mv_s dl = n\Phi_0 \quad (2.25)$$

2.2. Aspectos generales y características del estado superconductor

esta expresión indica que el fluxoide, Φ' , que es igual al flujo magnético Φ (campo magnético aplicado por área), más el flujo debido a las supercorrientes, $\oint m v_s \cdot dl$, está cuantizado, es un número entero de veces el cuanto de flujo magnético, Φ_0 , dado por:

$$\Phi_0 = h/2e = 2.07 \times 10^{-7} G \cdot cm^2 \quad (2.26)$$

Casi de forma simultánea, B. S. Deaver y W. M. Fairbank [11] y R. Doll y M. Näbauer[12] demostraron este fenómeno experimentalmente midiendo el flujo magnético en función del campo magnético en el interior de cilindros huecos superconductores tales que, su espesor era mucho menor que su radio (ver figura 2.4).

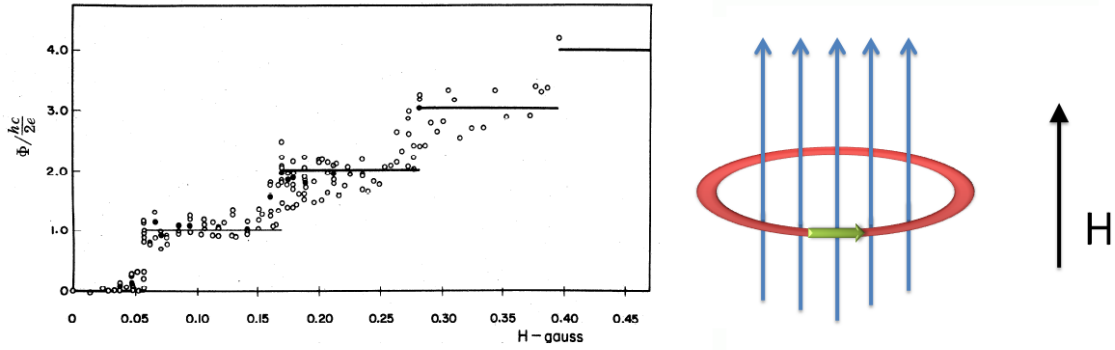


Figura 2.4: Resultados experimentales de B. S. Deaver and W. M. Fairbank [11] obtenidos en cilindros huecos superconductores que demuestran la cuantización del fluxoide

Otro experimento interesante fue el llevado a cabo por W. A. Little y R. D. Parks [13]. Del mismo modo que en los experimentos mencionados anteriormente, consideraron un cilindro hueco superconductor cuyo espesor era mucho menor que su radio, R . A partir de la expresión del fluxoide, ecuación 2.25, e integrando el término de las supercorrientes para el caso de un contorno de radio R , se tiene que:

$$v_s = \frac{\hbar}{mR} \left(n - \frac{\Phi}{\Phi_0} \right) \quad (2.27)$$

la velocidad de las supercorrientes es una función periódica de Φ/Φ_0 (figura 2.5).

En realidad en su experimento, Little y Parks observaron que la resistencia eléctrica de tales cilindros mostraba un comportamiento oscilatorio con el flujo magnético que atravesaba el cilindro. Esto es debido a que, las variaciones en la

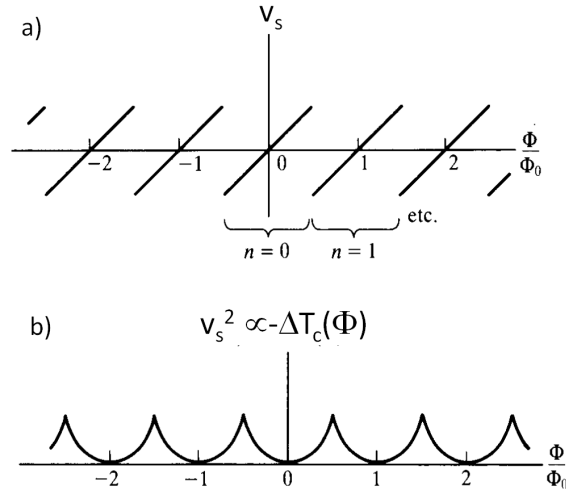


Figura 2.5: a) Variación de la velocidad del superfluido, v_s , en función del flujo magnético. b) Variación de v_s^2 en función del flujo magnético, este comportamiento es el que sigue también la variación de temperatura crítica.

resistencia eléctrica, reflejan variaciones en la temperatura crítica. El hecho de que esta última a su vez dependa de la energía cinética de los electrones superconductores se traduce en el comportamiento oscilatorio de la resistencia eléctrica.

2.2.3. Teoría microscópica de la superconductividad: BCS

Con la teoría fenomenológica de la superconductividad de Ginzburg-Landau se disponía de una teoría adecuada para definir las longitudes características de los superconductores. Sin embargo, esta teoría solamente es válida cerca de la temperatura crítica, T_c , ya que, como se señaló, solamente bajo esa condición se puede desarrollar la energía libre en series de potencias de $|\psi|^2$. Por otra parte, esta teoría no proporcionaba información sobre qué tipo de interacción era la responsable del estado superconductor.

Una serie de observaciones experimentales pusieron sobre la pista de qué tipo de interacción se escondía detrás del fenómeno de la superconductividad. Por una parte el llamado **efecto isotópico**. Este efecto fue observado por primera vez en 1950 por E. Maxwell [14] e independientemente por C. A. Reynolds et al. [15] en isótopos de mercurio. Vieron que la temperatura crítica, T_c , dependía de la masa del ión, M , de forma que, los materiales con iones más pesados, presentaban menor temperatura crítica, T_c .

$$T_c \cdot M^\alpha = cte \quad (2.28)$$

2.2. Aspectos generales y características del estado superconductor

siendo α el coeficiente isotópico que para la mayoría de los superconductores posee un valor experimental aproximado de 0.5.

Por otro lado, las medidas de calor específico [16] demostraban que, mientras que para un metal no superconductor a baja temperatura el calor específico variaba linealmente con la temperatura, para un metal en estado superconductor, el calor específico presentaba una discontinuidad en la temperatura crítica, aumentando sensiblemente, para después atenuarse de forma exponencial.

También se observó [17] que, mientras que las ondas electromagnéticas al incidir sobre un metal no superconductor sufrían una total atenuación, en el caso de los superconductores, se producía la absorción de energía electromagnética en el rango del infrarrojo.

De todo lo anterior se extraen dos aspectos clave para entender qué tipo de interacción es la responsable de la superconductividad: uno de ellos es que la masa de los iones desempeña un papel fundamental. Y el segundo es que, en un superconductor, existe un intervalo prohibido de energías, es decir, mientras que en un metal en estado normal no existe una energía umbral para tener estados excitados por encima del estado fundamental, en un superconductor se necesitará suministrar cierta energía para tener a los electrones en estados excitados de energía.

En 1957, basándose en estas observaciones, Bardeen, Cooper y Schrieffer publicaron su teoría de la superconductividad [18, 5] (*Teoría BCS* por las iniciales de cada apellido) según la cual, la interacción electrón-electrón mediada por las vibraciones de la red cristalina, *los fonones*, constituye el mecanismo microscópico que origina que un metal se vuelva superconductor.

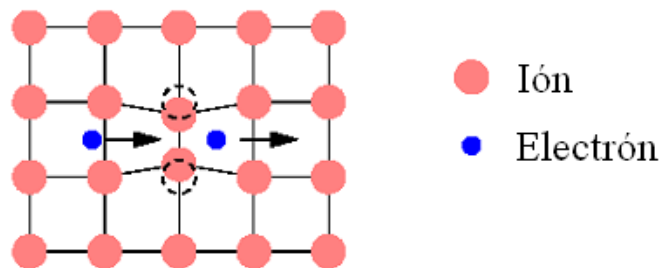


Figura 2.6: La formación de pares de Cooper se basa en la interacción atractiva entre electrones a través de las vibraciones de la red cristalina, los fonones.

El esquema de este tipo de interacción se muestra en la figura 2.6. Supóngase el caso de un electrón de conducción que se mueve por el cristal. La red cristalina estará formada por iones positivos que se encuentran vibrando en torno a su posición

de equilibrio. Al pasar el electrón cerca del ión, por interacción coulombiana, la red se sentirá atraída por ese electrón y se deformará localmente. Las frecuencias de vibración de la red vienen dadas por la frecuencia de Debye de los fonones, ω_D , que típicamente son del orden de 10^{-13} s^{-1} . Teniendo en cuenta que las velocidades de los electrones de conducción son del orden de 10^6 m/s , se tendrá que, cuando la red vuelva a su posición de equilibrio, el electrón que la ha deformado se encontrará a una distancia típica de 1000 \AA . De esta forma, mientras que la red sigue deformada, llega un segundo electrón. Este electrón se siente más atraído por la red deformada que si no lo estuviera. Así que se tiene una interacción atractiva efectiva entre los electrones de conducción mediada por los fonones de la red.

Cooper demuestra que si se tienen dos electrones que interaccionan con una interacción atractiva neta, por pequeña que sea, el mar de Fermi de los electrones de conducción es inestable y se produce un estado ligado con momentos y espines opuestos llamado *par de Cooper*, que se suele representar como $(k \uparrow, -k \downarrow)$. Cada par de Cooper actúa como una sola partícula de espín cero, es decir, como un bosón. Los bosones no obedecen el principio de exclusión y, por lo tanto, cualquier número de pares de Cooper podrá estar en el mismo estado cuántico con la misma energía. En el estado fundamental de un superconductor (a $T=0$) todos los electrones se encuentran formando pares de Cooper y éstos están en el mismo estado energético.

La teoría BCS describe este estado condensado mediante una función de onda, $|\Psi_0\rangle$, en función de la probabilidad de ocupación de los pares:

$$|\Psi_0\rangle = \prod_{k=k_1 \dots k_m} (u_k + v_k c_{k\uparrow}^* c_{-k\downarrow}^*) |\phi_0\rangle \quad (2.29)$$

donde $|u_k|^2$ es la probabilidad de que el par $(k \uparrow, -k \downarrow)$ esté ocupado, $|v_k|^2$ de que esté vacío (obviamente $|u_k|^2 + |v_k|^2 = 1$). En este formalismo se utilizan los llamados operadores de creación y aniquilación, c^* y c respectivamente, de esta forma, en la expresión anterior, $c_{k\uparrow}^*$ representa un operador que hace aparecer un electrón de momento k y espín \uparrow y $c_{-k\downarrow}^*$ un electrón de momento $-k$ y espín \downarrow .

Para calcular la energía de este estado fundamental, la teoría BCS propone el siguiente Hamiltoniano:

$$H_{BCS} = \sum_k E_k n_k + \sum_{k,l} V_{k,l} c_{k\uparrow}^* c_{-k\downarrow}^* c_{l\uparrow} c_{-l\downarrow} \quad (2.30)$$

El primer término corresponde al término de la energía cinética y el segundo al de la energía potencial. V_{kl} es el potencial de interacción electrón-electrón y n_k es el número

2.2. Aspectos generales y características del estado superconductor

de partículas del estado fundamental con momento k y energía E_k . Considerando el Hamiltoniano anterior, se puede ver que crear una excitación de tipo hueco equivale a destruir un par de Cooper y crear una excitación de tipo electrón, lo que permite describir estos procesos como creación o destrucción de fermiones. Por lo tanto, los estados excitados en el estado superconductor son mezclas de electrones y huecos, y por ello se suelen llamar *cuasipartículas*. Se obtiene el valor de la energía mediante el valor esperado del operador hamiltoniano propuesto:

$$\langle \Psi_0 | H_{BCS} | \Psi_0 \rangle = 2 \sum_k \epsilon_k |v_k|^2 + \sum_{k,l} V_{k,l} u_k v_k^* u_l^* v_l \quad (2.31)$$

donde $\epsilon_k = E_k - E_F$ es la energía de dichas partículas respecto del nivel de Fermi, E_F . Se introduce un parámetro muy importante, el *gap superconductor*, Δ , que se define como:

$$\Delta_k = \sum_l V_{k,l} u_l v_l \quad (2.32)$$

La teoría BCS realiza una simplificación y propone para el potencial de interacción, V_{kl} , la forma más sencilla posible, es decir, una constante, V , y se define una frecuencia de corte a energía, $\hbar\omega_D$, correspondiente a la energía de Debye de los fonones:

$$V_{kl} = \begin{cases} -V & \text{si } |\epsilon_k| < \hbar\omega_D \text{ y } |\epsilon_l| < \hbar\omega_D \\ 0 & \text{si } |\epsilon_k| > \hbar\omega_D \text{ o } |\epsilon_l| > \hbar\omega_D \end{cases} \quad (2.33)$$

La energía obtenida para el estado fundamental tiene la siguiente forma:

$$E_k = (\Delta^2 + \epsilon_k^2)^{1/2} \quad (2.34)$$

esto constituye un resultado muy importante: en el estado fundamental, los pares de Cooper están todos condensados en un estado con una energía igual a Δ por debajo de E_F . Teniendo en cuenta que en la transición superconductor no se pierden estados se tiene que:

$$N_n(\epsilon_k) d\epsilon_k = N_s(E_k) dE_k$$

donde $N_n(\epsilon)$ y $N_s(E)$ son la densidad de estados de la fase normal y de la superconductor respectivamente. A partir de la ecuación 2.34 se obtiene:

$$\frac{N_s(E)}{N(0)} = \begin{cases} 0 & \text{si } E < \Delta \\ \frac{E}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} & \text{si } E > \Delta \end{cases} \quad (2.35)$$

tomando E_F como el origen de energías y asumiendo que, en la región de energías cercana a E_F (unos pocos meV), se puede considerar que $N_n(\epsilon)$ es constante,

$N_n(\epsilon) \equiv N(0)$. Por lo tanto, se tiene que la densidad de estados superconductora, $N_s(E)$, a temperatura cero no presentará estados en una región de energías entre $-\Delta$ y Δ en torno a E_F , figura 2.7.

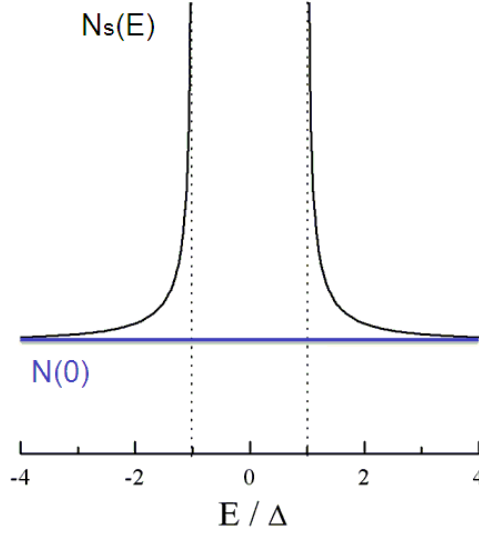


Figura 2.7: Densidad de estados para los electrones excitados de un superconductor $N_s(E)$ relativa a la densidad de estados del conductor normal $N(0)$.

Combinando las ecuaciones (2.32) y (2.34) se obtiene la ecuación central de la teoría BCS, la ecuación autoconsistente del gap, que generalizada a temperatura finita, T , es:

$$\Delta_k = \sum_l V_{kl} \frac{\Delta_l}{2E_l} [1 - 2f(E_l)] \quad (2.36)$$

siendo $f(E_l) = [1 + \exp(E_l/k_B T)]^{-1}$ la función de Fermi.

Considerando el potencial atractivo, V , tal y como se ha dicho antes, como constante por debajo de una determinada energía de corte, $\hbar\omega_D$, se tiene que:

$$\Delta(T) = N(0)V \int_{\Delta}^{\hbar\omega_D} \frac{\Delta}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} [1 - 2f(E)] dE \quad (2.37)$$

El factor $N(0)V$ se toma como una medida adimensional de la interacción atractiva electrón-electrón mediada por la red, es decir, del acoplamiento electrón-fonón. En la figura 2.8 se muestra el comportamiento dado por la expresión anterior para Δ en función de la temperatura. Puede observarse que a medida que aumenta la temperatura el valor del gap disminuye hasta hacerse cero para $T=T_c$.

2.2. Aspectos generales y características del estado superconductor

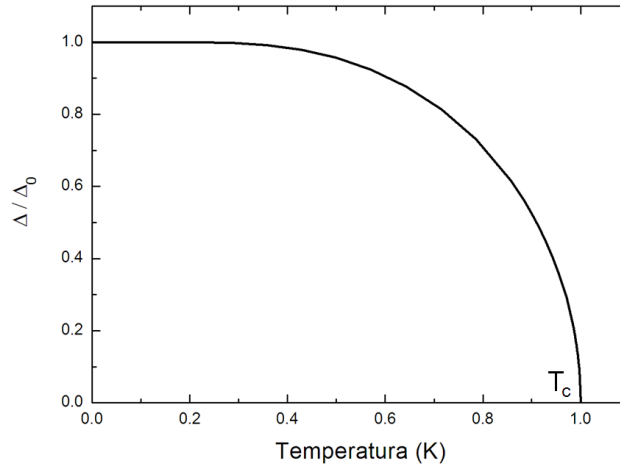


Figura 2.8: Evolución del gap con la temperatura dada por la teoría BCS.

La ecuación anterior para el gap permite obtener una serie de relaciones importantes en el caso de acoplamiento débil electrón-fonón ($N(0)V \ll 1$):

- El valor del gap a temperatura $T=0$:

$$\Delta(T=0) \equiv \Delta_0 \approx 2\hbar\omega_D \exp\left(\frac{-1}{N(0)V}\right) \quad (2.38)$$

- La temperatura crítica, T_c , para la cual se tiene $\Delta=0$:

$$k_B T_c \approx 1.14\hbar\omega_D \exp\left(\frac{-1}{N(0)V}\right) \quad (2.39)$$

Con estas dos relaciones se obtiene la relación entre el gap y la temperatura crítica en el caso de acoplamiento débil electrón-fonón:

$$2\Delta_0 = 3.52k_B T_c \quad (2.40)$$

En 1960 I. Giaever [4] consigue la confirmación experimental de la existencia de gap en la densidad de estados superconductor mediante la realización de medidas de espectroscopía túnel en uniones formadas por aluminio-óxido de aluminio-plomo (ver figura 2.9). Como se discutirá en siguientes apartados, a partir de las medidas de espectroscopía túnel se puede obtener la densidad de estados de un superconductor.

Por último, señalar que en 1959, Lev Gor'kov [19] unificó la teoría fenomenológica de Ginzburg-Landau con la teoría BCS, demostrando que a temperaturas cercanas a T_c el parámetro de orden de la teoría de Ginzburg-Landau, $\psi(\vec{r})$, es proporcional al gap superconductor, Δ .

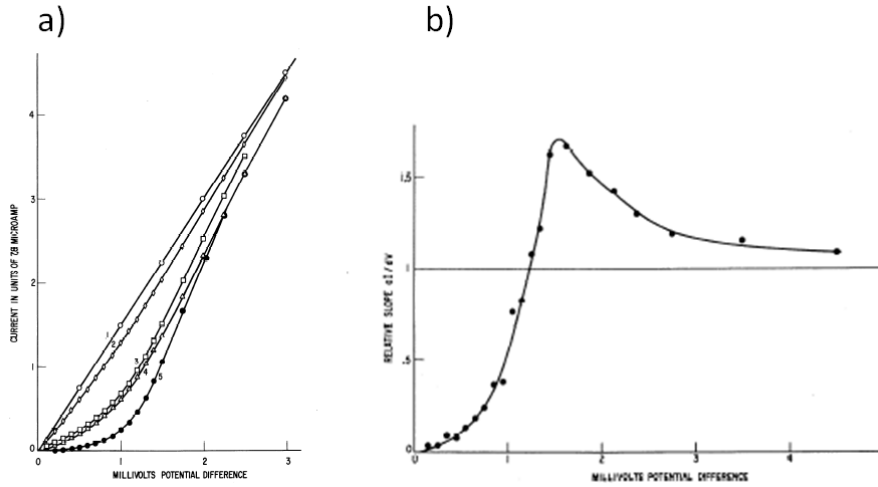


Figura 2.9: a) Medidas de espectroscopía túnel realizadas por I. Giaver [4] en uniones Al-Óxido de Al-Pb bajo distintas condiciones de campo y temperatura. b) A partir de la derivada de las curvas espectroscópicas se obtiene la densidad de estados del superconductor.

2.2.4. Tipos de superconductores

Se ha señalado en apartados anteriores que una de las propiedades significativas de los superconductores es que son capaces de expulsar el campo magnético de su interior, efecto Meissner. Ahora bien, ¿podrían existir configuraciones estables de un superconductor dentro de un campo magnético con regiones en estado normal por donde penetraría el campo magnético, rodeada cada región normal por una región superconductora?

Abrikosov en 1957 [20], predijo la existencia de este tipo de superconductores para los cuales resultaría energéticamente más favorable, dejar penetrar el campo magnético. Para que así fuera, la longitud de coherencia debería de ser mucho menor que la longitud de penetración, concretamente, Abrikosov obtuvo que el parámetro de Ginzburg-Landau, κ , debería ser tal que $\kappa > 1/\sqrt{2}$. Esto permite clasificar a los superconductores en dos tipos según su comportamiento ante la presencia de un campo magnético: tipo I y tipo II.

En los superconductores de *tipo I*, se tiene que $\kappa < 1/\sqrt{2}$, de forma que, el balance de energía hace que no sea posible la formación en el interior del superconductor de regiones normales. En este tipo de superconductores, la magnetización aumenta a medida que se incrementa el campo magnético externo aplicado. De esta forma, se consigue que en el interior de dichos superconductores el campo magnético sea nulo. Esto es así hasta que se alcanza un cierto valor de campo magnético, H_c , para el cual

2.2. Aspectos generales y características del estado superconductor

la magnetización se anula bruscamente y el superconductor transitar a estado normal.

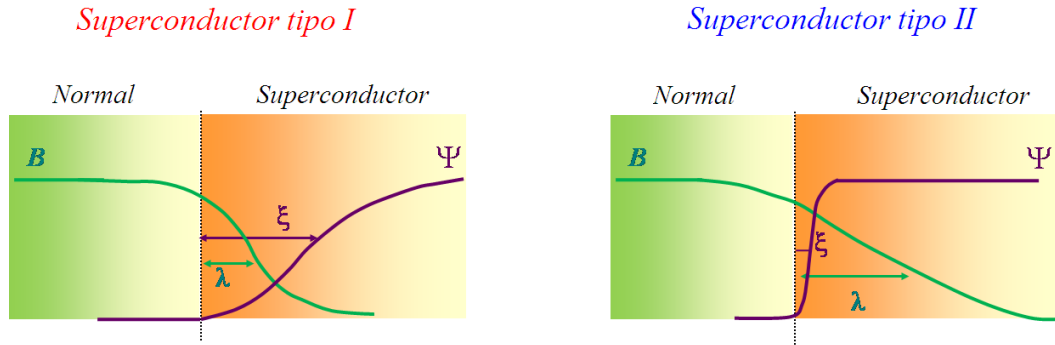


Figura 2.10: Comportamiento de la longitud de coherencia y de la longitud de penetración en la superficie de separación de las regiones normales y superconductoras, para superconductores de tipo I y II.

Por el contrario, en los superconductores de tipo II, $\kappa > 1/\sqrt{2}$, al aplicar un campo magnético se tiene que, al igual que en el otro tipo, la magnetización aumenta a medida que crece el campo magnético aplicado, de manera que expulsa el campo magnético de su interior, esto es así hasta que se llega a un cierto valor del campo denominado H_{c1} . A partir de dicho valor del campo, al superconductor le resulta energéticamente más favorable tener zonas normales. En estas zonas, la densidad de pares de Cooper cae a cero y lo hará a lo largo de su longitud característica, ξ , longitud de coherencia. El flujo magnético penetrará en estas zonas pero no con cualquier valor, sino con un valor igual al cuanto de flujo magnético ϕ_0 . Este flujo se verá rodeado por unas supercorrientes, un vórtice de supercorrientes que se extenderán hasta una distancia igual a la longitud de penetración λ , que apantallarán este flujo del resto del superconductor, a este estado se le conoce como *estado mixto o de vórtices* (figura 2.11). Para conseguir minimizar la energía libre de este estado, los vórtices se ordenan en una red triangular llamada *red de Abrikosov*. La distancia, d , entre vórtices en dicha configuración es:

$$d = \sqrt[4]{\frac{4}{3}} \sqrt{\frac{\phi_0}{H}} \quad (2.41)$$

Por lo tanto, se tendrá que, en los superconductores de tipo II, para un valor de campo aplicado mayor que H_{c1} , el campo magnético comienza a penetrar, estado de vórtices, y la magnetización comenzará a disminuir gradualmente. Esto será así hasta que a partir de un cierto valor del campo, H_{c2} , el material transite a estado normal.

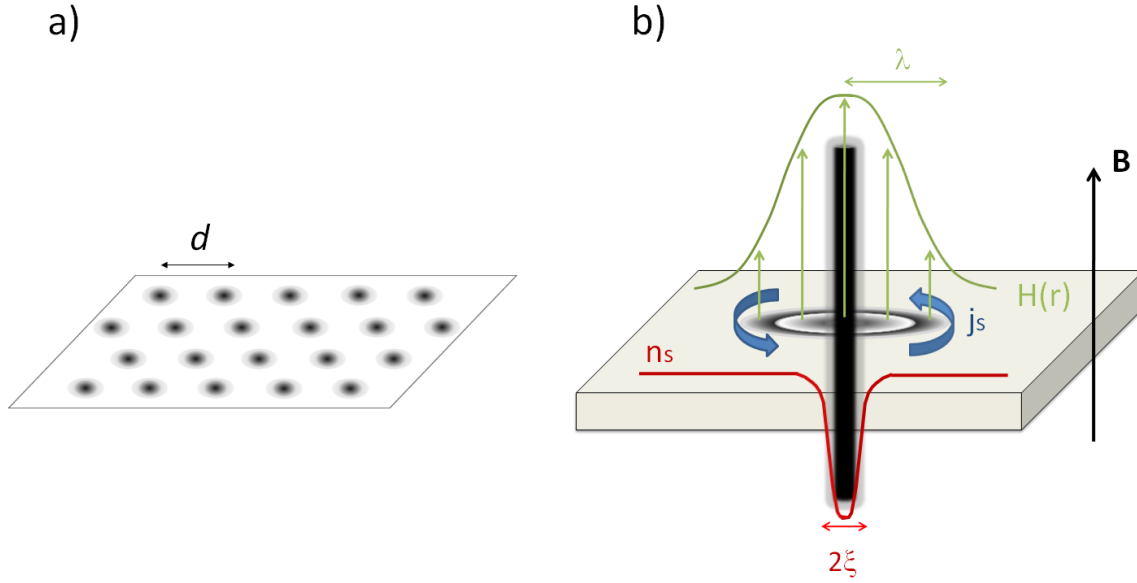


Figura 2.11: a) Estado de vórtices o de Abrikosov. Cada punto negro se corresponde a un vórtice en el que se tiene una unidad de flujo elemental, ϕ_0 . Los vórtices se disponen en una red triangular separados una distancia d . b) Estructura de un vórtice, se puede observar cómo la densidad de electrones en estado superconductor tiende a cero en el interior del vórtice y cómo el campo magnético penetra en su interior.

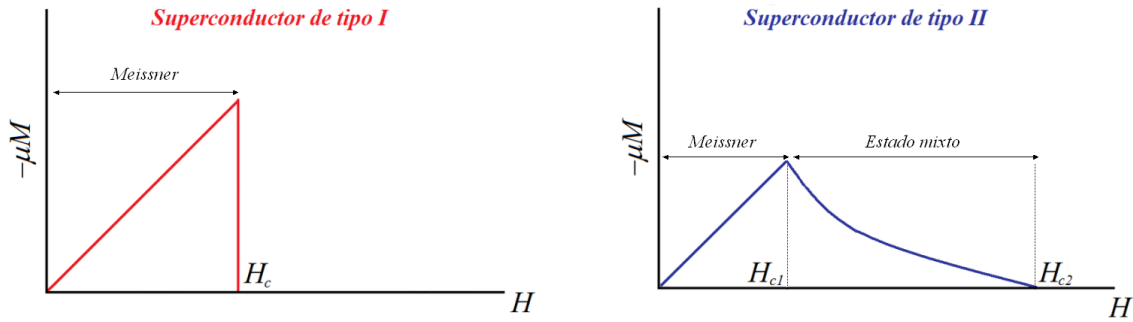


Figura 2.12: a) Magnetización en función del campo magnético aplicado en el caso de un superconductor de tipo I. Presenta efecto Meissner, diamagnetismo perfecto, hasta un valor del campo crítico, H_c , por encima del cual la muestra es un conductor normal. b) Curva de magnetización superconductora de un superconductor de tipo II. El flujo magnético empieza a penetrar en la muestra a un valor del campo H_{c1} . La muestra está en un estado mixto o de vórtices entre H_{c1} y H_{c2} y posee propiedades superconductoras hasta H_{c2} . Por encima de dicho valor, la muestra es un conductor normal.

Se puede hacer una estimación de los valores de H_{c1} y H_{c2} en un superconductor de tipo II mediante un simple cálculo. Cuando el valor del campo sea H_{c1} , penetrará el primer vórtice en el superconductor. El campo fuera del vórtice se extenderá hasta

2.2. Aspectos generales y características del estado superconductor

una distancia igual a λ , por lo tanto, el flujo asociado será $\pi\lambda^2 H_{c1}$ y este valor debe ser igual al cuanto de flujo, ϕ_0 :

$$H_{c1}(T) \approx \frac{\phi_0}{\pi\lambda(T)^2} \quad (2.42)$$

Por otra parte, para un valor del campo igual a H_{c2} los vórtices estarán muy juntos antes de solapar y transitar al estado normal. Teniendo en cuenta que el tamaño del vórtice vendrá dado por la longitud de coherencia, ξ , se tendrá que:

$$H_{c2}(T) \approx \frac{\phi_0}{\pi\xi(T)^2} \quad (2.43)$$

Como puede observarse ambos valores dependen de la temperatura, en la figura 2.13 se muestra el diagrama de fases tanto de los superconductores de tipo I como los de tipo II.

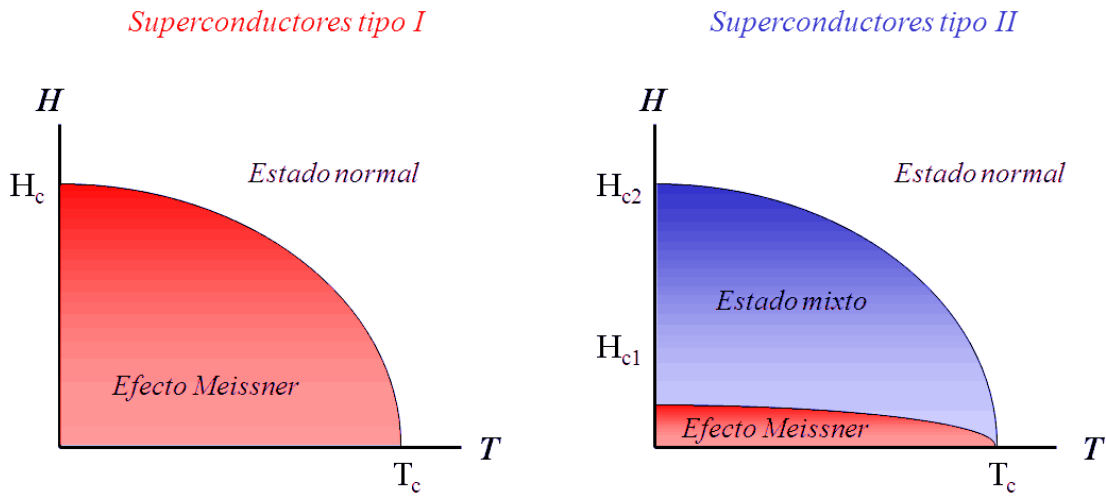


Figura 2.13: Dependencia con la temperatura de los campos críticos de un superconductor, de tipo I y de tipo II respectivamente.

Ahora bien, ¿qué ocurre dentro de un vórtice?

En el interior del vórtice, Δ es cero en el centro del mismo y recupera su valor a una distancia igual a la longitud de coherencia, por lo tanto, es de esperar que fuera del vórtice se tenga una densidad de estados superconductoras mientras que en el interior del vórtice la densidad de estados debería de ser plana, correspondiente a un metal normal. Sin embargo, el trabajo experimental de H.F. Hess et al. [21] demostró que dicha densidad de estados no era plana sino que presentaba un pico acusado a voltaje cero.

Esta anomalía fue considerada en 1964 por Caroli, de Gennes y Matricon [22] quienes predijeron la presencia de estados ligados de cuasipartículas en el interior del

vórtice. La variación espacial del parámetro de orden superconductor en el vórtice actúa como un pozo cuántico de potencial de profundidad Δ y anchura ξ para las cuasipartículas. De forma que, la cuasipartículas con energía tales que $E < \Delta$ formarán estados ligados caracterizados por valores discretos de energía:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{2\hbar^2}{m\xi^2} \quad (2.44)$$

mientras que, las cuasipartículas con energías $E > \Delta$ serán dispersadas. La presencia de estos estados ligados conlleva una densidad de estados no nula para $E < \Delta$.

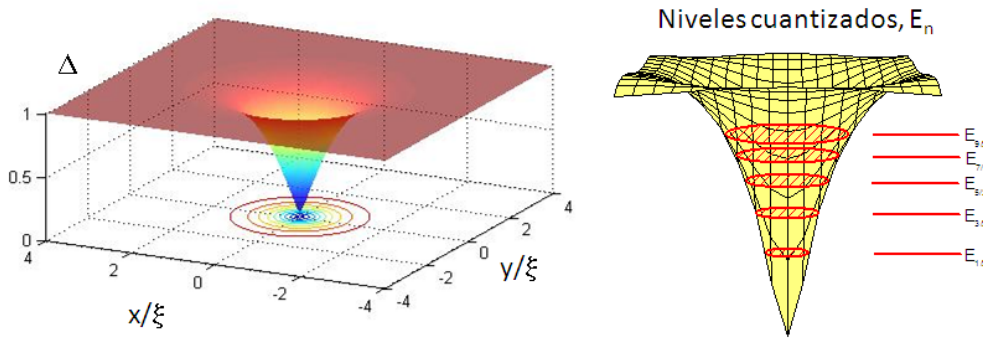


Figura 2.14: Variación espacial del gap en un vórtice. Representación de los estados ligados de cuasipartículas.

J.D. Shore et al. [23] demostraron que, dado que las cuasipartículas se encuentran girando alrededor del centro del vórtice, se pueden caracterizar sus funciones de onda por un cierto momento angular, μ . Los estados ligados de menor energía (aquellos que tengan μ pequeño), tendrán funciones de onda que presentarán un pico situado cerca del centro del vórtice. Dicho momento angular será directamente proporcional a la distancia al núcleo, así que, las cuasipartículas con mayor momento angular se encontrarán más alejadas del núcleo del vórtice. Cuanto mayor sea el momento angular mayor será la energía de las cuasipartículas. Así que, las cuasipartículas que se encuentren más alejadas del centro del vórtice poseerán mayor energía. Por lo tanto, el hecho de que se observe un pico a voltaje cero se debe a que los estados ligados de menor energía presentan mayor probabilidad de estar cerca del centro del vórtice.

Efectos de dimensión

La distinción entre superconductor de tipo I y de tipo II no resulta ser tan clara cuando una de las dimensiones del superconductor es comparable a las longitudes

2.3. Densidad de estados de cuasipartículas en el estado superconductor

relevantes del estado superconductor, longitud de penetración y de coherencia. Un caso interesante lo constituyen las películas delgadas. M. Tinkham [24] demostró teóricamente que si el espesor de la película, d , era tal que $d < \sqrt{5}\lambda(T)$, una película delgada superconductora de tipo I, en presencia de un campo magnético aplicado perpendicular al plano de dicha película, pasaría a comportarse como un superconductor de tipo II, es decir, permitiría la penetración del campo magnético en forma de vórtices. De hecho, las primeras medidas de vórtices se realizaron precisamente en una película delgada [25].

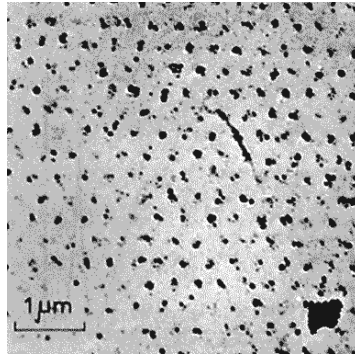


Figura 2.15: Primera imagen de la red de vórtices obtenida mediante la técnica de decoración magnética Bitter por U. Essmann and H. Träuble [25] en una película delgada de Pb de espesor $0.2 \mu m$

Otro resultado que merece ser destacado es el hecho de que los valores de los campos magnéticos críticos, H_c , para las películas delgadas, son mayores que los valores en el estado de volumen del mismo material. Cuanto menor sea el espesor de la película, mayor valor de campo crítico se tendrá.

2.3. Densidad de estados de cuasipartículas en el estado superconductor

Como se ha descrito anteriormente, la teoría BCS permite obtener la densidad de estados que caracteriza a un material superconductor. Sin embargo, hay que recordar, que dicha teoría utiliza una serie de simplificaciones. Entre ellas están el hecho de no tener en cuenta la estructura cristalina del material o la forma de su superficie de Fermi, ni el carácter no instantáneo de la interacción entre electrones vía fonones. Los materiales superconductores son materiales reales y esta serie de simplificaciones no serán del todo ciertas. Por ejemplo, basta darse cuenta cómo la forma de la superficie de Fermi de los materiales dista mucho de ser esférica (figura 2.16).

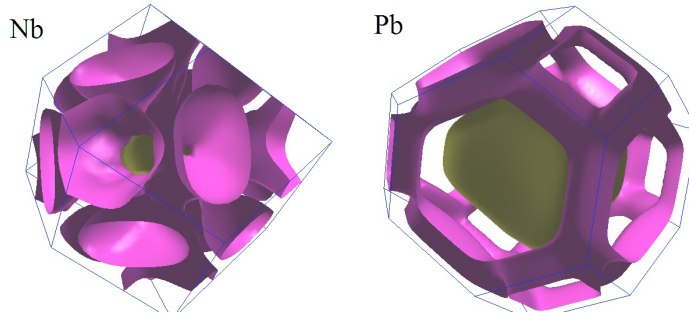


Figura 2.16: Superficies de Fermi del Nb y del Pb respectivamente

Por todo ello, fue necesario extender la teoría BCS para que diera cuenta de todos estos posibles efectos. En este apartado se recogen una serie de extensiones a la teoría BCS, que considerando diferentes fenómenos, muestran de qué manera se puede ver modifica la densidad de estados del superconductor respecto a la obtenida por la teoría BCS.

2.3.1. Anisotropía y superconductividad multibanda

La teoría BCS supone que el gap superconductor, Δ , es constante, es decir, es isótropo, posee el mismo valor para cualquier valor del momento, k . Sin embargo, la existencia de una cierta anisotropía en el valor de la interacción electrón-fonón en función de k , puede dar lugar a la variación de Δ con respecto a k . En la figura 2.17 se muestran posibles anisotropías, Δ_k .

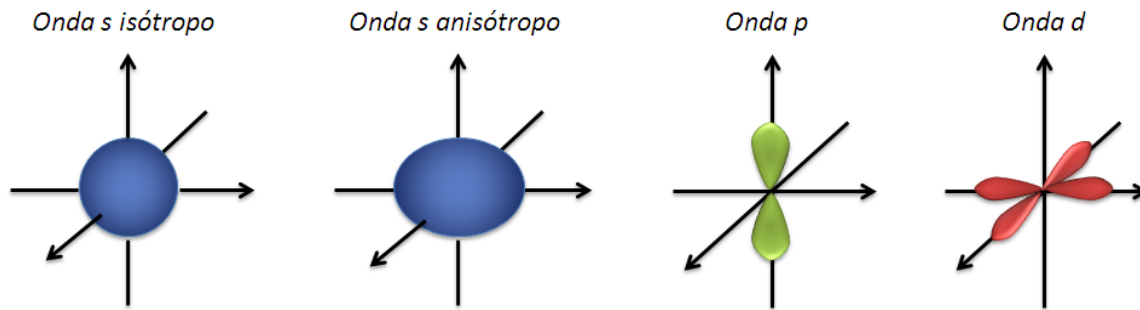


Figura 2.17: Representación Δ_k en varios tipos de superconductores: onda s isótropo y anisótropo, onda p y d respectivamente

Como se observa en la figura anterior, el tipo de anisotropía puede ser bastante compleja hasta el punto de que el gap se anule para algunos valores de k , como es el caso de los superconductores de onda p y d .

2.3. Densidad de estados de cuasipartículas en el estado superconductor

En la figura 2.18 se muestra la densidad de estados correspondiente a un superconductor isótropo (BCS) y a un superconductor anisótropo de onda d , pueden observarse las consecuencias que la anisotropía del gap provoca en la densidad de estados.

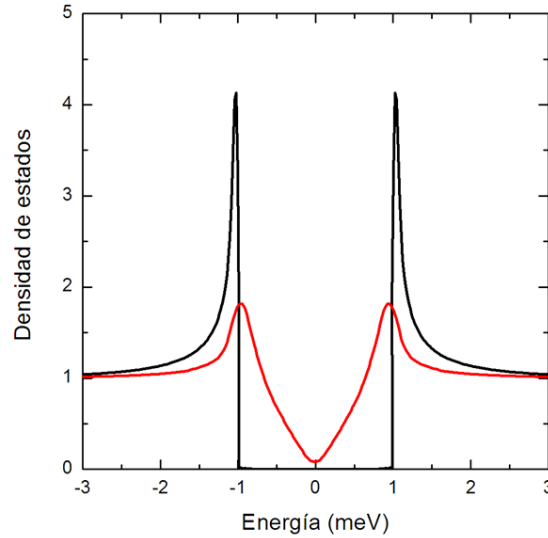


Figura 2.18: Efectos que la anisotropía del gap provoca en la densidad de estados de un superconductor. En negro, la densidad de estados correspondiente a un superconductor isótropo (BCS) y en rojo a un superconductor de onda d , ambos con $\Delta = 1\text{meV}$.

Superconductividad multibanda

Otro fenómeno interesante lo constituye la denominada superconductividad multibanda. En este caso, el valor del gap es diferente según la banda de la superficie de Fermi considerada. En 1959, Suhl, Matthias y Walker [26] ampliaron la teoría BCS considerando el caso de un superconductor de dos bandas e incluyendo posibles procesos de interacción por emisión y absorción de fonones entre electrones de una misma banda y entre electrones de bandas de distinto carácter. A los procesos de interacción electrón-fonón que implican a electrones de dos bandas se les denomina procesos de *scattering* interbanda. En lugar de tener una sola energía de interacción promedio entre electrones, se introducen cuatro energías de interacción diferentes, resultantes de los distintos procesos de emisión y absorción de fonones que relacionan electrones de la misma banda o de bandas distintas. Introducen el siguiente Hamiltoniano:

$$\begin{aligned}
 H_{BCS} = & \sum_{k,\sigma} E_{k,s} s_{k,\sigma}^* s_{k,\sigma} + \sum_{k\sigma} E_{k,d} d_{k,\sigma}^* d_{k,\sigma} \\
 & - V_{ss} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} s_{\mathbf{k},\uparrow}^* s_{-\mathbf{k},\downarrow}^* s_{-\mathbf{k}',\downarrow} s_{\mathbf{k}',\uparrow} - V_{dd} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} d_{\mathbf{k},\uparrow}^* d_{-\mathbf{k},\downarrow}^* d_{-\mathbf{k}',\downarrow} d_{\mathbf{k}',\uparrow} \\
 & - V_{ds} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} s_{\mathbf{k},\uparrow}^* s_{-\mathbf{k},\downarrow}^* d_{-\mathbf{k}',\downarrow} d_{\mathbf{k}',\uparrow} - V_{sd} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} d_{\mathbf{k},\uparrow}^* d_{-\mathbf{k},\downarrow}^* s_{-\mathbf{k}',\downarrow} s_{\mathbf{k}',\uparrow}
 \end{aligned}$$

donde $E_{k,s}$ y $E_{k,d}$ son las energías cinéticas de las bandas s y d y s^* , s , d^* y d sus correspondientes operadores de creación y aniquilación de electrones. Por otro lado, V_{ss} , V_{dd} , V_{ds} y V_{sd} son las energías promedio de interacción que resultan de los procesos $s-s$, $d-d$, $d-s$ y $s-d$ de emisión y absorción de un fonón por los electrones de las diferentes bandas.

Como resultado de los distintos procesos de absorción y emisión de fonones entre los electrones de la misma banda o distintas se tienen diferentes potenciales de interacción entre los electrones. Esto origina que bandas de distinto tipo den lugar a gaps superconductores diferentes con temperaturas críticas diferentes. En realidad, solamente sus temperaturas críticas serán diferentes si no existe scattering interbanda. Si éste existiera, la temperatura crítica del gap de menor valor se igualaría al mayor con una dependencia con la temperatura diferente de la BCS, ver figura 2.19

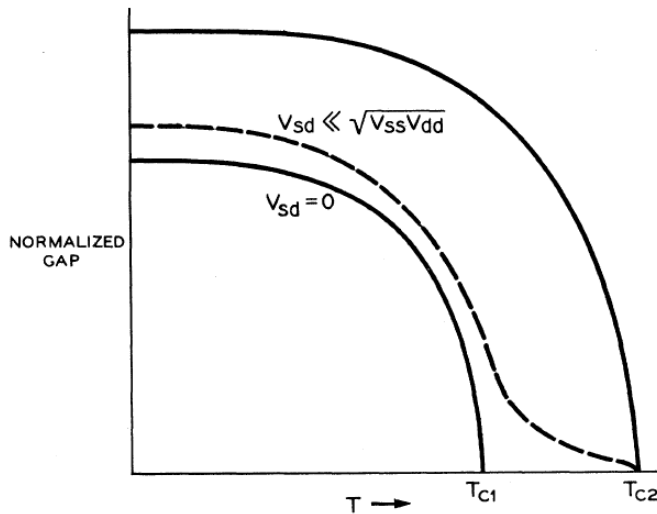


Figura 2.19: Dependencia con la temperatura del gap para un superconductor multibanda de dos bandas. En el primer caso, línea continua, $V_{sd} = V_{ds} = 0$ de forma que se obtienen dos transiciones con dos T_c distintas. Sin embargo, en el segundo caso, línea discontinua, $V_{sd}, V_{ds} \neq 0$, el valor y la dependencia del gap menor con la temperatura será diferente [26]

2.3. Densidad de estados de cuasipartículas en el estado superconductor

En 1980 G. Binning et al. [27] presentaron la primera evidencia experimental de un superconductor multibanda. Realizaron medidas de espectroscopía túnel en uniones planas entre In y SrTiO_3 dopado con niobio en las que claramente se resolvían dos gaps superconductores (Δ_1 y Δ_2 en la figura 2.20). Cuando realizaban las mismas medidas en el material sin dopar, observaron un único pico ensanchado en las curvas de conductancia frente a voltaje que se correspondía con un solo gap superconductor. De esta forma, concluyeron que mediante el dopaje se introducían portadores libres que reducían el scattering interbanda en el material.

Conviene resaltar que parte del éxito de estas medidas se debe al hecho de que utilizaron In, es decir, un material superconductor, para explorar otro superconductor.

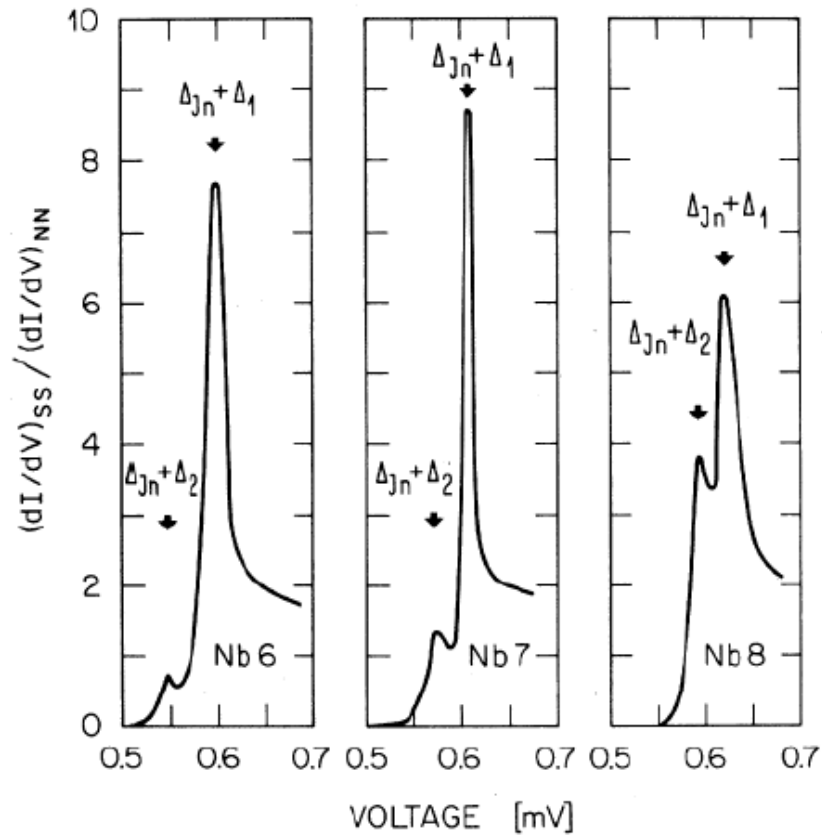


Figura 2.20: Curvas espectroscópicas obtenidas a 100mK para uniones entre Nb y SrTiO_3 dopado con Nb para tres concentraciones distintas de dopaje por Binning et al. [27]. Como se detallará en apartados siguientes, al tener una unión túnel entre dos superconductores en las curvas de espectroscopía se tendrán picos situados a la suma de los gaps de ambos superconductores. Tal y como se puede observar, en este caso al tratarse de un superconductor multibanda se observan claramente dos picos correspondientes a la suma del gap del In, Δ_{In} con los dos gaps del SrTiO_3 dopado con Nb, Δ_1 y Δ_2 respectivamente.

Después de estos experimentos de G. Binning et al., este tema de la superconductividad multibanda quedó bastante en el olvido hasta que en el año 2001 J. Nagamatsu et al. [28] descubrieron la superconductividad en MgB_2 . En este material, con una T_c de 39K, se dedujo la presencia de superconductividad multibanda, con dos gaps superconductores claramente diferenciados pero una sola transición de fase superconductora. Esto hizo que, a partir de entonces, en estudios posteriores de materiales superconductores se tuviera en cuenta el fenómeno de la superconductividad multibanda.

2.3.2. Interacción electrón-fonón

Acoplamiento fuerte electrón-fonón

En 1962 I. Giaever et al. [29], en su trabajo de uniones túnel de plomo (figura 2.21), observó el ya mencionado pico de cuasipartículas a energía igual a Δ ($\Delta = 1.35$ meV para el plomo), pero además, a energías correspondientes a $\Delta + 4.4$ meV y $\Delta + 8.5$ meV aparecían un tipo de estructuras peculiares. I. Giaever et al. justificaron dichas estructuras por los modos de vibración de los fonones.

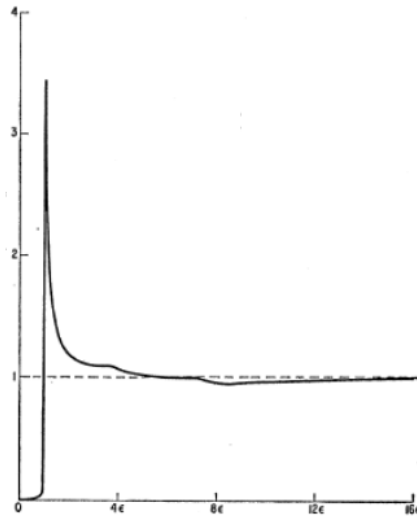


Figura 2.21: a) Unión túnel Pb-MgO-Mg (superconductor-aislante-superconductor) a 0.33 K. Experimento de Giaever et al. [29] en el que se resuelven dos estructuras que corresponden con los fonones de 4.4 meV y 8.5 meV del plomo.

G.M. Eliashberg [30] elaboró una teoría que consideraba las contribuciones debidas a los diferentes fonones de la red. En dicha teoría no hay modificación de las características principales de la teoría BCS, es decir, el origen de la superconductividad

2.3. Densidad de estados de cuasipartículas en el estado superconductor

se debe a la formación de pares de Cooper mediante una interacción electrón-fonón. Lo que hace G.M. Eliashberg en su teoría es considerar con más detalle la información que proviene de la dinámica de la red (relación de dispersión de los fonones), de la estructura electrónica y de la interacción electrón-fonón. Y concluye que no todas las vibraciones de la red pueden encontrar electrones adecuados para formar pares de Cooper. Define la función $F(\omega)$ que representa la distribución de frecuencias de las vibraciones de la red, es decir, da el número de modos fonónicos, vibraciones de la red, que tienen energía $\hbar\omega$ y $\hbar(\omega + d\omega)$. Por otra parte, $\alpha(\omega)$ da cuenta del mayor o menor acoplo entre los fonones y los electrones para cada modo. De forma que, $\alpha^2 F(\omega)$, es una relación de dispersión de los fonones.

El resultado principal de la teoría de G.M. Eliashberg es un par de ecuaciones acopladas que determinan el gap superconductor y que, para una temperatura dada, T , resultan ser no lineales. De esta forma, se obtiene un gap superconductor *complejo y dependiente de la energía*, $\Delta(\omega)$ siendo ω la frecuencia.

Al incluir $\Delta(\omega)$ en la densidad de estados, $N_s(E)$, se observa, además del gap, una estructura a una energía que se corresponde a la suma de la energía del fonón considerado en el acoplamiento electrón-fonón, (ω_f) , más el gap superconductor. Dicha estructura indica la existencia de un gran aumento de emisión de fonones a esa energía. El tamaño de las estructuras dependerá del grado de acoplamiento electrón-fonón, de forma que, midiendo la densidad de estados, (mediante espectroscopía túnel como se discutirá en breve), se podrán observar estas estructuras para los casos en los que el acoplamiento electrón-fonón sea intermedio o fuerte y no será posible en el caso en de acoplamiento débil.

Además de la presencia de las estructuras antes mencionadas debidas a la interacción electrón-fonón, en los superconductores de acoplamiento fuerte se obtienen experimentalmente cocientes más elevados para la relación BCS entre el gap superconductor y la temperatura crítica:

$$2\Delta_0/k_B T_c = 3.52 \quad (2.45)$$

en el caso del plomo el valor de este cociente asciende aproximadamente a 4.5.

Tiempo de vida media: *Life-time broadening*

Según la teoría BCS, en un superconductor a temperatura finita existe un equilibrio dinámico por el cual continuamente, las cuasipartículas se excitan por encima del valor del gap y se recombinan formando pares de forma que su energía caiga de

nuevo por debajo del valor del gap. El tiempo que emplean dos cuasipartículas en recombinarse para dar lugar al par de Cooper se denomina tiempo de recombinación, τ_R . En la teoría BCS, se considera que τ_R es muy pequeño, de forma que, la recombinación es instantánea. Ahora bien, este tiempo de recombinación es en realidad finito y esto conlleva un significativo redondeo en los niveles de energía del sistema de electrones. ¿De qué forma se ve afectada la densidad de estados por el hecho de tener un tiempo finito de recombinación?

R.C. Dynes et al [31], mediante medidas de espectroscopía túnel, estudiaron la densidad de estados de plomo dopado con bismuto, $\text{Pb}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}$, figura 2.22. Entre otras razones, eligieron este material porque al tratarse de un superconductor de acoplamiento fuerte, los posibles efectos debidos a la interacción electrón-fonón podrían ser observados.

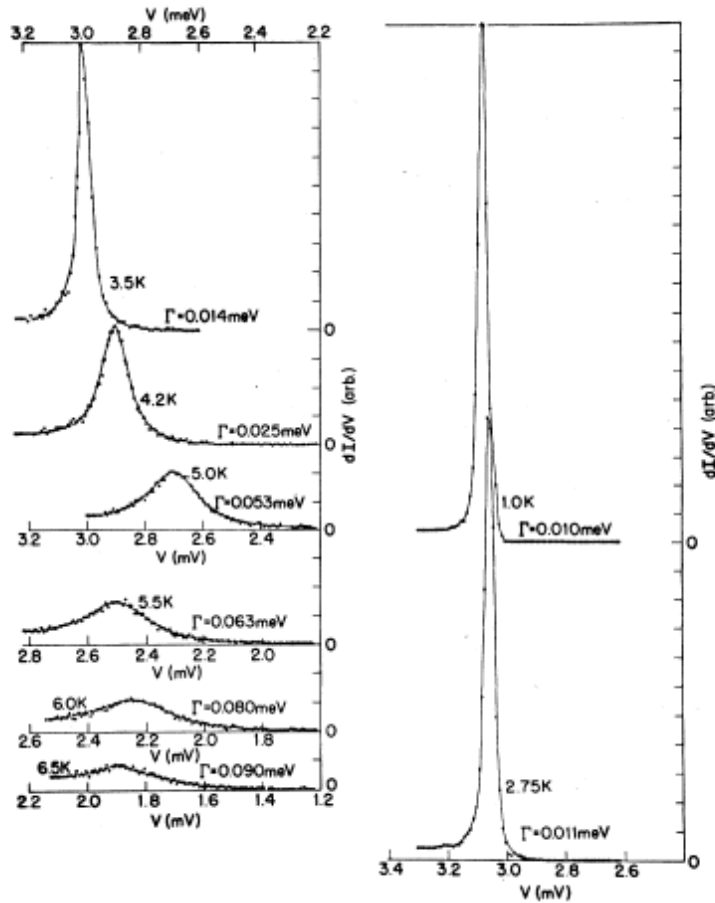


Figura 2.22: Resultados experimentales en $\text{Pb}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}$ -Aislante- $\text{Pb}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}$ obtenidos por R. C. Dynes et al. [31]. Dichos resultados se muestran junto con curvas ajustados utilizando el parámetro Γ , de esta forma, obtienen la evolución de dicho parámetro con la temperatura, $\Gamma(T)$.

2.3. Densidad de estados de cuasipartículas en el estado superconductor

En sus experimentos obtuvieron que, a medida que aumentaban la temperatura, el pico de cuasipartículas se redondeaba. Interpretaron que este fenómeno era debido a la existencia de un tiempo de vida finito de las cuasipartículas a la energía del gap, τ , dado por:

$$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{T}{\Delta}\right)^{1/2} \frac{1}{\tau_0} e^{-\Delta/k_B T} \quad (2.46)$$

donde τ_0 está relacionado con el acoplamiento electrón-fonón.

Para dar cuenta de estos efectos de vida media añadieron en la densidad de excitaciones una parte imaginaria a la energía:

$$\frac{N(\omega, \Gamma)}{N(0)} = \text{Re} \left[\frac{\omega + i\Gamma}{\sqrt{(\omega + i\Gamma)^2 - \Delta(\omega)^2}} \right] \quad (2.47)$$

siendo Γ un parámetro inversamente proporcional al tiempo de vida media de las cuasipartículas ($\Gamma = \hbar/\tau$). Observaron que gracias a la inclusión de este término podían ajustar el redondeo del pico de cuasipartículas de sus curvas experimentales.

En la figura 2.23 se muestra una simulación que indica de qué manera se ve afectada una densidad de estados con $\Delta = 1\text{meV}$ para diferentes valores del parámetro Γ .

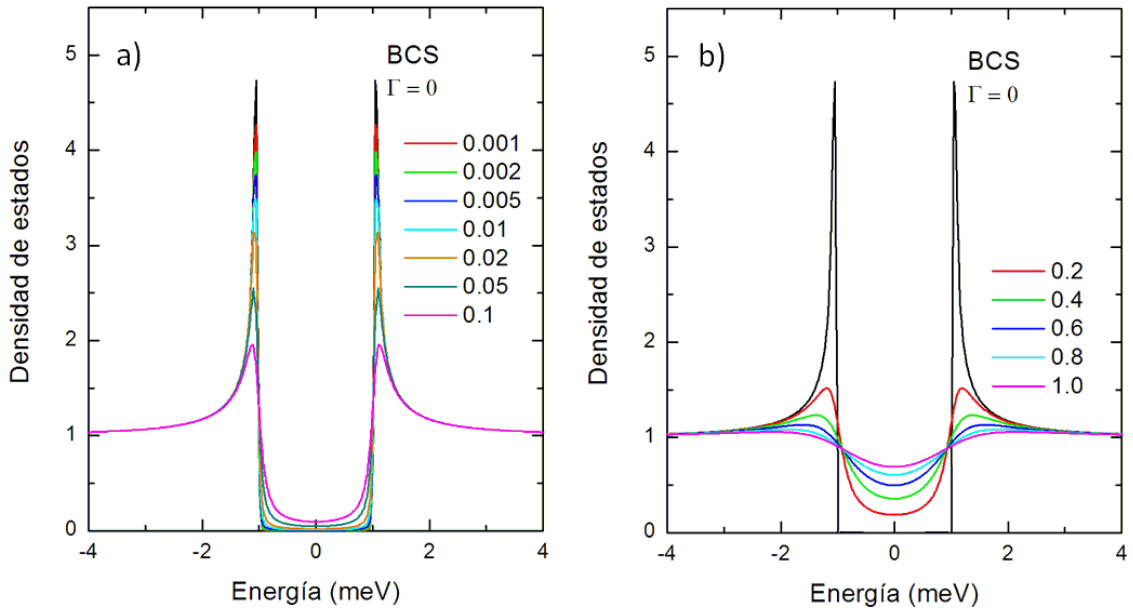


Figura 2.23: Densidad de estados para distintos valores del parámetro Γ . En a) se muestran valores pequeños del parámetro mientras que b) el parámetro tiene mayor valor llegando incluso al valor del gap.

Después de que R.C. Dynes et al. introdujeran el parámetro Γ , numerosos autores han empleado el llamado *modelo de Dynes* para tratar de justificar el posible redondeo del pico de cuasipartículas existente en sus curvas experimentales. Hay que tener en cuenta que en los experimentos de R.C. Dynes et al., la introducción de dicho parámetro al ir aumentando la temperatura tiene su justificación por la existencia del mencionado tiempo de vida finito de las cuasipartículas a la energía del gap. Además, como puede observarse en la figura 2.22, los valores del parámetro Γ utilizados por R.C. Dynes son muy pequeños comparados con el valor de Δ . En muchas interpretaciones experimentales se ha utilizado este parámetro Γ sin tener en cuenta su origen real e incluso dando valores de Γ prácticamente iguales al valor de Δ .

2.3.3. Ruptura de la simetría de inversión temporal: rotura de pares de Cooper

Como se ha mencionado anteriormente, en la teoría BCS el par de Cooper se define como el sistema formado por dos electrones con momentos y espines opuestos, $(k \uparrow, -k \downarrow)$, es decir, estados con simetría de inversión temporal. Ahora bien, ¿qué ocurriría si el superconductor estuviera expuesto a una perturbación que hiciese cambiar el signo del espín?

Un ejemplo de este tipo de perturbación sería añadir impurezas magnéticas a una disolución superconductora. En tales sistemas, B. T. Matthias et al. [32] descubrieron que, incluso una pequeña concentración de dichas impurezas (aproximadamente un 1 %), producían una acusada disminución de la temperatura crítica del superconductor.

A. A. Abrikosov y L. P. Gorkov [33] explicaron este fenómeno en términos de la interacción de intercambio entre los espines de las impurezas magnéticas y los de los electrones de conducción. Las impurezas magnéticas provocarían el giro de los espines de los electrones produciéndose la ruptura de la simetría de inversión temporal.

K. Maki [34] estudió, mediante funciones de Green, qué efectos provocarían en el superconductor la presencia de esta perturbación y otras que tenían en común el hecho de producir la ruptura de la simetría de inversión temporal. Bajo tal circunstancia, el par de Cooper se rompe (*pair-breaking*) y tendrá un tiempo de vida medio, τ . Para dar cuenta de dicha ruptura, define el parámetro, ζ , como:

$$\zeta = \frac{1}{\tau\Delta} \quad (2.48)$$

Obtiene las siguientes ecuaciones que son válidas para las perturbaciones que producen la ruptura de la simetría de inversión temporal y que muestran de qué manera se ve

2.3. Densidad de estados de cuasipartículas en el estado superconductor

afectada la densidad de estados superconductor ante tales perturbaciones. La primera ecuación es una ecuación autoconsistente, para cada valor de frecuencias se resuelve la ecuación para obtener el término u que resulta ser un complejo. De la parte imaginaria de u se extrae la densidad de estados superconductor:

$$\frac{\omega}{\Delta} = u \left(1 - \zeta \frac{1}{\sqrt{1 - u^2}} \right) \quad (2.49)$$

$$N_s(\omega) = N(0) \zeta^{-1} \text{Im } u \quad (2.50)$$

En la figura 2.24 se compara la densidad de estados superconductor dada por la teoría BCS con la densidad de estados obtenida para diferentes valores de ζ . Puede observarse cómo incluso pequeños valores de ζ producen cambios significativos en la densidad de estados. Cuando el valor ζ comienza a ser considerable se llega a una situación en la que la densidad de estados ya no es nula a ningún valor de la energía, es lo que se denomina *gapless*, superconductividad sin gap.

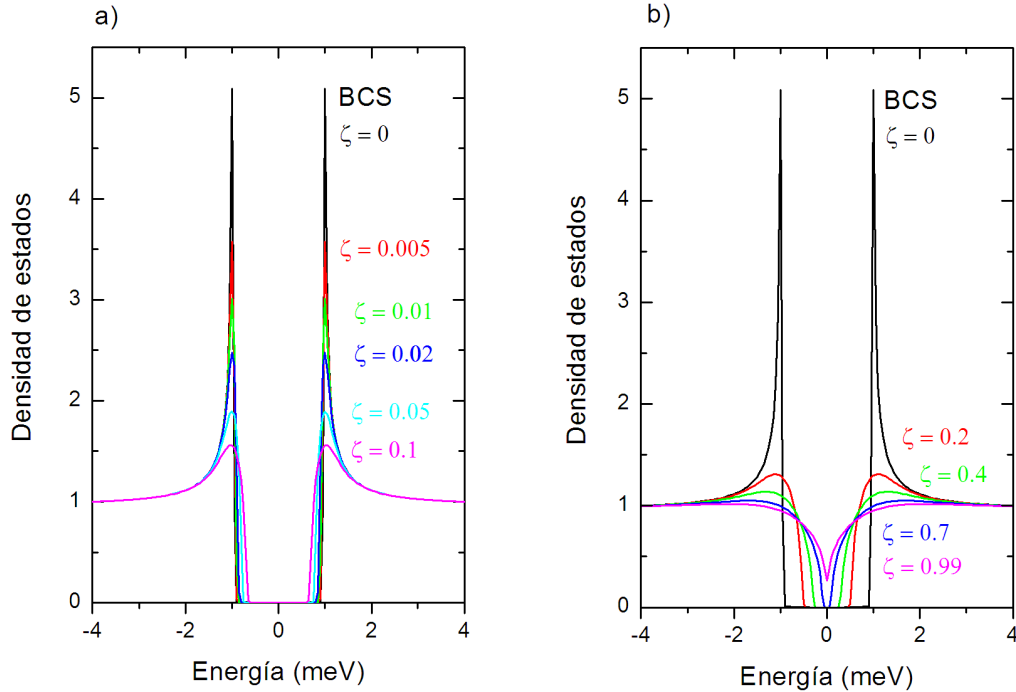


Figura 2.24: Densidad de estados para distintos valores del parámetro ζ . En a) se puede observar cómo pequeños valores de parámetro ζ provocan cambios acusados en la densidad de estados. En b) se muestra la situación *gapless* que se alcanza cuando el valor de ζ es elevado.

2.4. Estudio del estado superconductor mediante espectroscopía túnel

Una vez que se ha descrito cómo es la densidad de estados que caracteriza al estado superconductor y de qué forma se puede ver afectada, se va a explicar cómo mediante la medida de la corriente túnel se puede obtener dicha densidad de estados.

2.4.1. Efecto túnel y corriente túnel

El efecto túnel es una de las manifestaciones cuánticas más interesantes de la naturaleza. Básicamente consiste en la existencia de una probabilidad no nula de que una partícula atraviese una barrera de potencial superior a la energía de la partícula, y por ello clásicamente infranqueable.

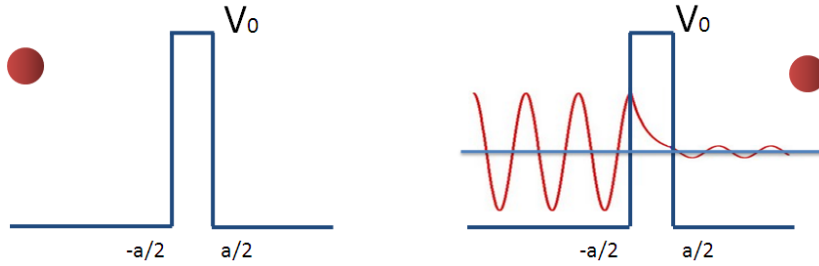


Figura 2.25: Representación esquemática del efecto túnel

Si se supone una barrera de potencial de altura V_0 , como la mostrada en la figura 2.25, la solución de la ecuación de Schrödinger para $E < V_0$ será de la siguiente forma:

$$\phi(x) = \begin{cases} e^{ik_1x} + A_1e^{-ik_1x} & x < -a/2 \\ A_2e^{-k_2x} + A_3e^{k_2x} & -a/2 < x < a/2 \\ A_4e^{ik_1x} & x > a/2 \end{cases} \quad (2.51)$$

siendo $k_1 = \sqrt{2mE/\hbar^2}$ y $k_2 = \sqrt{2m(V_0 - E)/\hbar^2}$. Aplicando las condiciones de continuidad de la función de onda y de su derivada en $x = -a/2$ y $x = a/2$ se tiene un sistema de ecuaciones con el que se podrá obtener el valor de los coeficientes A_1 , A_2 , A_3 y A_4 . Será precisamente uno de estos parámetros, A_4 , el que proporcione el coeficiente de transmisión de la barrera:

$$T = |A_4|^2 = \frac{4E(V_0 - E)}{4E(V_0 - E) + V_0^2 \sinh^2(k_2 a)} \quad (2.52)$$

2.4. Estudio del estado superconductor mediante espectroscopía túnel

En el límite en el que $k_2 a \gg 1$, la expresión anterior se simplifica a:

$$T \approx 16 \frac{E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-2k_2 a} \quad (2.53)$$

es decir, el coeficiente de transmisión, esto es, la probabilidad de que una partícula con energía E se transmita a través de la barrera **depende exponencialmente** con la anchura de la barrera.

Si se supone ahora el caso de dos metales separados una cierta distancia, se podrá tener también efecto túnel de electrones. Ahora bien, los electrones solamente podrán ir de un estado ocupado a otro desocupado, y además, se tendrá que conservar la energía. Así que, por ejemplo, en la situación (a temperatura cero) que se ilustra en la figura 2.26 en la que todos los estados en el mismo nivel de energía a ambos lados de la barrera están ocupados, no se podrá tener efecto túnel. Sin embargo, si se aplica una diferencia de potencial (voltaje de polarización) se consigue aumentar la energía de los electrones de un lado de la barrera respecto del otro consiguiéndose así la posibilidad de que se tenga una *corriente túnel*.

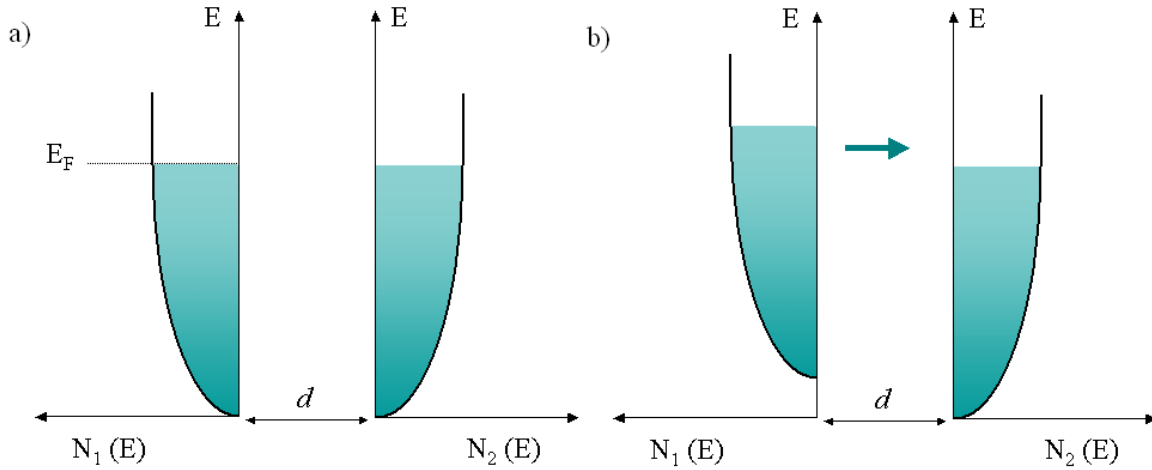


Figura 2.26: Densidad de estados de dos metales a 0K separadas por una barrera aislante: a) imposibilidad de corriente túnel y b) con diferencia de potencial aplicado entre ellos posibilidad de corriente túnel, indicado con la flecha.

La intensidad de la corriente túnel, I , dependerá entre otras cosas de la diferencia de potencial aplicada, V , así como de la anchura, altura y forma de la barrera, y se puede expresar como:

$$I(V) \propto \int_{-\infty}^{\infty} |T(E, V, d)|^2 N_1(E) N_2(E - eV) [f(E - eV, T) - f(E, T)] dE \quad (2.54)$$

donde N_1 y N_2 son las densidades de estados electrónicos de los electrodos 1 y 2 respectivamente, $f(E, T) = [1 + \exp(E/k_B T)]^{-1}$ la función de distribución de Fermi para una energía E y una temperatura T dadas, y $|T(E, V, d)|^2$ es el coeficiente de transmisión a través de la barrera túnel, depende tanto de las energías de los estados electrónicos, como de la anchura, d , y de la altura de la barrera túnel.

Un esquema del proceso túnel se representa en la figura 2.27. Se considera el caso de dos metales cuyas densidades de estados, N_1 y N_2 , vienen dadas por la de un gas de electrones libres, es decir, $N(E) \propto \sqrt{E}$. A temperatura cero, la función de distribución de Fermi-Dirac es un escalón, de tal forma todos los estados hasta el nivel de Fermi están ocupados. Los electrones al nivel de Fermi ven una barrera túnel, cuya aproximación más sencilla consiste en un potencial cuadrado con altura efectiva ϕ . Esta altura se puede considerar en una primera aproximación como el promedio de las funciones de trabajo de los dos electrodos (ϕ_1 y ϕ_2), aunque se puede ver modificada por la presencia de cargas imágenes en las superficies de los dos electrodos, como se representa en la figura 2.27 con una línea punteada de color naranja.

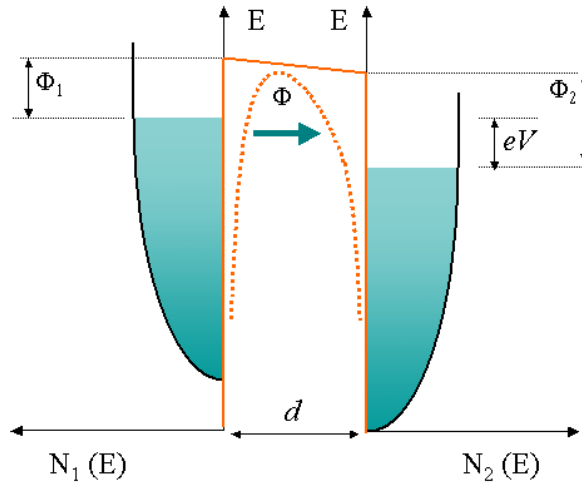


Figura 2.27: Esquema del diagrama de energías para el proceso túnel de un electrón del *electrodo 1* a un estado desocupado del *electrodo 2*. Los dos electrodos se encuentran separados una distancia d y el terminal positivo del voltaje de polarización V está aplicado en el *electrodo 1*. La función de trabajo para cada uno de los electrodos es ϕ_1 y ϕ_2 respectivamente.

En el caso simplificado de pequeños voltajes aplicados, se puede considerar que la densidad de estados de los electrodos es constante en un intervalo de energías alrededor del nivel de Fermi. Además, si dicho voltaje es tal que $V \ll \Phi/e$ entonces también se puede considerar constante el coeficiente de transmisión en función de la energía. En tal caso, como se vio anteriormente, considerando una barrera cuadrada se tiene que,

2.4. Estudio del estado superconductor mediante espectroscopía túnel

el valor de la corriente túnel decae exponencialmente con la separación entre los dos electrodos:

$$I \propto e^{-1,025 \cdot \sqrt{\Phi} \cdot d} \quad (2.55)$$

en esta última expresión, d está expresado en unidades de Å y Φ en unidades de eV. Para un valor típico de la función de trabajo de los metales, $\Phi \approx 4\text{eV}$, se tiene que la corriente túnel varía un orden de magnitud cuando d varía 1Å. Este tipo de variación puede ser utilizada para obtener imágenes topográficas de muestras conductoras. Sin embargo, una de las aplicaciones más poderosas e interesantes del efecto túnel es la posibilidad de estudiar la estructura electrónica de los materiales, es decir, hacer espectroscopía túnel.

2.4.2. Espectroscopía túnel

La espectroscopía túnel se basa en el análisis de la corriente túnel en función del voltaje aplicado (lo que denominamos *curvas IV*, corriente frente a voltaje). Esto permite obtener información acerca de las densidades de estados electrónicos de los electrodos así como del material (si lo hubiese) que constituye la barrera de potencial. Existen diversas técnicas utilizadas en los experimentos de espectroscopía túnel.

Una ellas son las *uniones planas*. La unión túnel se crea mediante la evaporación de dos películas metálicas delgadas, una sobre otra, dejando que la primera se oxide, dando así lugar a una barrera aislante entre ellas. De esta forma, se pueden obtener gran cantidad de resultados sobre la variación de la conductancia túnel en función del grosor de la barrera aislante.

Otra de las técnicas empleadas es el *contacto puntual*. Dicha técnica consiste en presionar un electrodo en forma de aguja contra otro electrodo con forma plana. En uno de los electrodos se deja crecer una capa de óxido de unas decenas de Å, de forma que, regulando la presión entre ellos se puede variar el valor de la corriente túnel y por tanto la barrera de potencial. Sin embargo, este tipo de técnica posee el inconveniente de que la barrera obtenida no suele ser homogénea, además el área de la unión es de varios órdenes de magnitud menor que en el caso de las uniones planas, y fácilmente se producen microcontactos que dan lugar a que la conductancia medida sea un promedio de la conducción en distintos regímenes de túnel y contacto poco definidos.

Por último, se llega al microscopio túnel de barrido, (*Scanning Tunneling Microscope*, *STM*). Como ya mencionó en la introducción de esta tesis, este instrumento, desarrollado en 1982 por G.Binnig y H.Rohrer [1] ha supuesto un avance fundamental en diversos campos de la ciencia y la tecnología. En esencia, un microscopio

túnel consiste en una punta metálica afilada que se acerca a la superficie de la muestra conductora hasta que entre ambos se establece la corriente túnel. La importancia del STM en el campo de la espectroscopía túnel es evidente: permite estudiar un material conductor para cualquier valor de la transmisión a través de la barrera túnel e incluso llegar a crear un contacto metálico y deshacerlo. Todo esto se puede realizar tanto en distintas posiciones de una misma muestra, como en distintas muestras, y estudiando así cómo varían las propiedades electrónicas espacialmente.

2.4.3. Uniones entre un metal normal y un superconductor

Existen diversos parámetros que influyen en el resultado de las curvas de espectroscopía túnel. Uno de ellos es la naturaleza de los electrodos, es decir, no es lo mismo tener un electrodo normal que uno superconductor.

Supóngase el caso en el que uno de los electrodos sea un metal normal y el otro un superconductor, ambos caracterizados con densidades de estados $N_1(E)$ y $N_2(E)$ respectivamente. Los superconductores en los que estamos interesados poseen una temperatura crítica alrededor de 10K, es decir, presentarán valores del gap en torno a 1meV alrededor del nivel de Fermi, por lo tanto, el valor del voltaje aplicado para su estudio espectroscópico será del orden de 10meV. Dado que, tanto la energía de Fermi, E_F , como la función de trabajo, ϕ , poseen valores típicos del orden del eV, es decir, valores mucho mayores que los voltaje involucrados, se puede considerar que:

$$\begin{aligned} N_1(E) &\rightarrow N_1(E_F) \\ N_2(E - eV) &\rightarrow N_{BCS}(E, V)N_2(E_F) \end{aligned}$$

es decir, la densidad de estados del metal normal no dependerá de la energía y la densidad de estados del superconductor corresponderá a la expresión dada por la teoría BCS, ecuación 2.35. Así que, la expresión para la corriente túnel entre un metal normal y un superconductor (2.54) se reduce a:

$$I(V) \propto \int_{-\infty}^{\infty} N_{BCS}(E - eV) [f(E - eV, T) - f(E, T)] dE \quad (2.56)$$

Se define la conductancia túnel, $G(V)$, como la derivada de la corriente túnel con respecto al voltaje aplicado, de forma que, a partir de la ecuación anterior se tiene que, la conductancia túnel entre un metal y un superconductor viene dada por:

$$G(V) = \frac{dI(V)}{dV} \propto \int_{-\infty}^{\infty} N_{BCS}(E) \frac{\partial f(E - eV)}{\partial V} dE \quad (2.57)$$

2.4. Estudio del estado superconductor mediante espectroscopía túnel

Es decir, la conductancia túnel es proporcional a la convolución entre la densidad de estados superconductora y la derivada de la función de Fermi con respecto al voltaje, $\partial f / \partial V$. Dicha derivada, para $T = 0$, tiende hacia una función delta, $\delta(E - eV)$, mientras que a una temperatura finita, T , posee una anchura del orden de $k_B T$. De esta forma, las curvas de conductancia a bajas temperaturas proporcionarían información directa de la densidad de estados superconductora.

Según se vio en apartados anteriores, el hecho de tener una densidad de estados superconductora, N_{BCS} , se traduce en la existencia de un gap de energías, Δ , para los electrones excitados. Por lo tanto, mientras no se aplique voltaje por encima del valor del gap, no se tendrá suficiente energía para crear una excitación en el superconductor y no se medirá ninguna corriente. Sin embargo, a temperaturas finitas, debido a las excitaciones térmicas, sí se podrán crear excitaciones que contribuyan a la corriente túnel. Este efecto de la temperatura se manifiesta por un redondeo de los picos de cuasipartículas en las curvas de conductancia, figura 2.28.

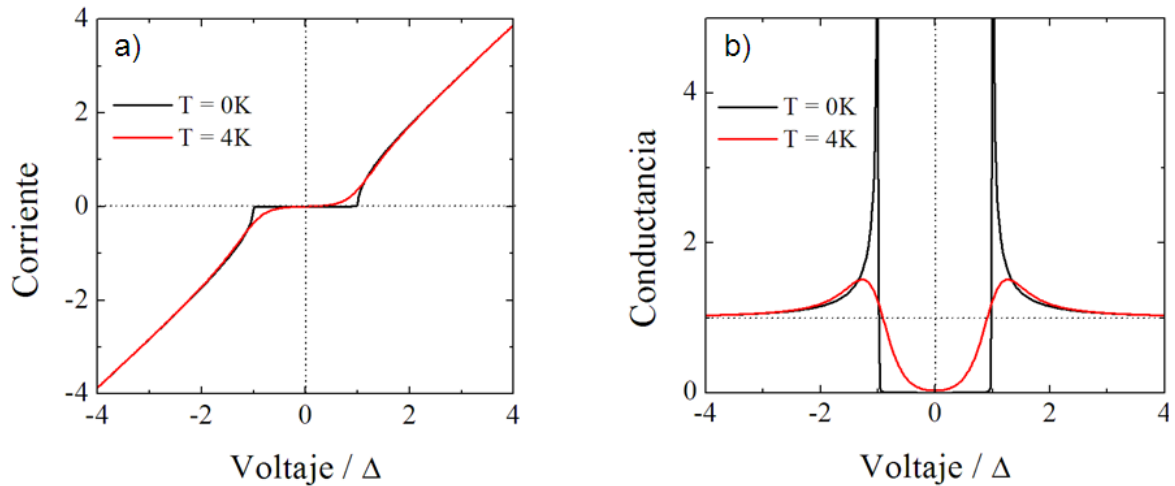


Figura 2.28: a) Curvas de corriente frente a voltaje para $T = 0K$ y $4K$ respectivamente. b) Correspondientes curvas de conductancia. Tanto en las curvas de corriente como en las de conductancia se aprecia el efecto de la temperatura: mientras que la curva de conductancia a temperatura baja se corresponde con la densidad de estados superconductora, a $4K$ dista mucho de parecerse a ella debido a las excitaciones térmicas.

2.4.4. Uniones entre dos superconductores.

En el caso en el que ambos electrodos sean superconductores, con densidades de estados, N_{1BCS} y N_{2BCS} y con valores de gap, Δ_1 y Δ_2 respectivamente, la corriente túnel vendrá dada por:

$$I(V) \propto \int_{-\infty}^{\infty} N_{1BCS}(E) N_{2BCS}(E - eV) [f(E - eV, T) - f(E, T)] dE \quad (2.58)$$

Es decir, se tendrá que, a temperatura cero, no podrá existir corriente de cuasipartículas para $|V| < (\Delta_1 + \Delta_2)/e$. Sin embargo, a temperaturas finitas, sí se tendrán excitaciones que contribuyan a la corriente túnel. Esta contribución aparecerá en la curva I-V como picos a $V = \pm(\Delta_1 - \Delta_2)/e$.

La conductancia túnel por su parte, será proporcional a la convolución de las densidades de estados de ambos superconductores y la derivada de la función de Fermi con respecto al voltaje. En la curva de conductancia pueden observarse estructuras características debidas a dicha convolución. Por una parte se observarán picos a voltajes correspondientes a $\pm(\Delta_1 + \Delta_2)$, y si el efecto térmico es importante, también se verán picos a $\pm(\Delta_1 - \Delta_2)$, figura 2.29. Cabe destacar que si una de las densidades de estados presenta ciertos detalles, por pequeños que sean, éstos se verán especialmente resaltados en la curva de conductancia por el hecho de convolucionarla con una densidad de estados superconductor. A lo largo de este trabajo de tesis se mostrarán resultados experimentales obtenidos donde se pone de manifiesto este hecho.

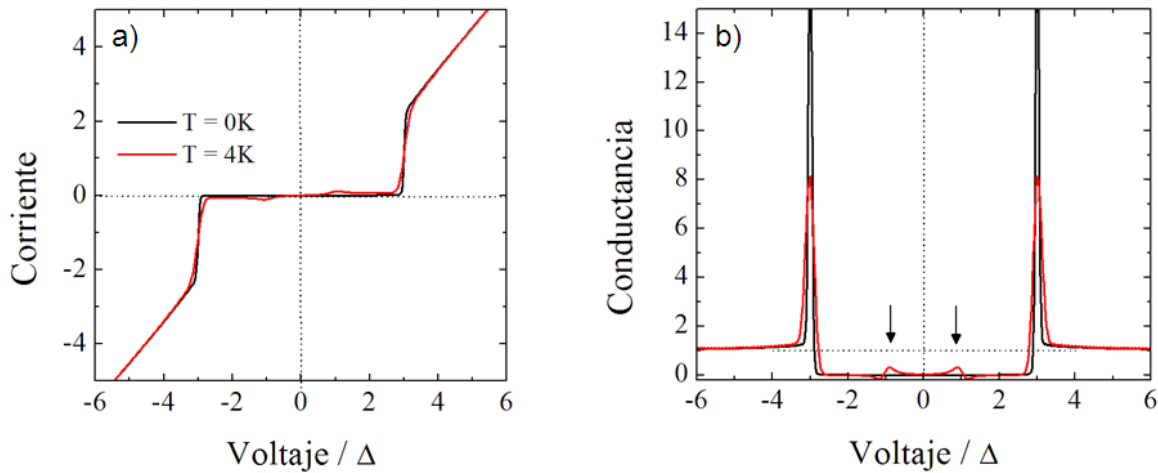


Figura 2.29: Curvas de corriente túnel, a), y de conductancia, b), correspondientes a dos superconductores caracterizados por $\Delta_1 = 2\text{meV}$ y $\Delta_2 = 1\text{meV}$ respectivamente para temperatura nula y a una temperatura de 4K. Pueden observarse la presencia de picos a energía $\pm(\Delta_1 + \Delta_2) = 3\text{ meV}$ y, cuando la temperatura no es nula, a $\pm(\Delta_1 - \Delta_2) = 1\text{ meV}$.

Como se discutirá en el siguiente apartado, el hecho de utilizar dos electrodos superconductores abre nuevas e importantes posibilidades para la investigación ya que,

2.4. Estudio del estado superconductor mediante espectroscopía túnel

entre superconductores es posible tener corriente de pares de Cooper a voltaje de polarización cero: *corriente Josephson*.

2.4.5. Efecto Josephson

Cuando se tienen dos superconductores separados por una barrera aislante aparece un nuevo efecto túnel exclusivo de los superconductores. Es el conocido como *efecto Josephson*, postulado teóricamente en 1962 por B. D. Josephson [6] y comprobado experimentalmente por P. W. Anderson y J. M. Rowell [35] y por Shapiro [36], casi simultáneamente. El efecto Josephson es un efecto túnel de pares de Cooper a voltaje cero entre superconductores, mientras que el tratado anteriormente es túnel de electrones entre superconductores o entre un metal normal y un superconductor. Josephson propuso que podría existir efecto túnel entre dos superconductores que se encontraran separados por una barrera aislante, en tal caso, la corriente túnel sería debida exclusivamente a pares de Cooper sin que se tuviera una diferencia de potencial a través de la barrera.

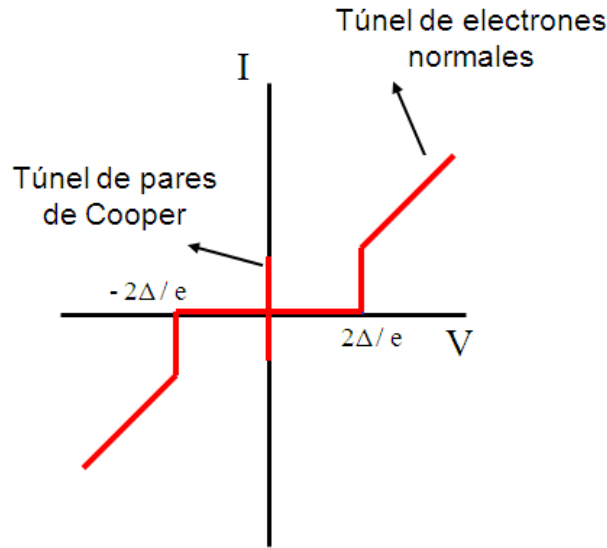


Figura 2.30: Curva característica de corriente frente a voltaje para dos superconductores. Puede observarse la contribución debida al túnel de electrones normales y la presencia a voltaje cero del túnel debido a pares de Cooper, la corriente Josephson.

Supóngase un superconductor separado en dos partes por un aislante lo suficientemente estrecho como para que la función de onda superconductora a un lado de la barrera pueda penetrar en el otro lado. Sean ψ_1 y ψ_2 las funciones de onda superconductoras a los dos lados de la barrera (1) y (2) respectivamente. El túnel de

pares del lado (2) al (1) aumenta la amplitud ψ_1 de la función de onda de los pares del lado (1). Si se supone que el ritmo de crecimiento de ψ_1 es proporcional a ψ_2 , amplitud de la función de onda de los pares en el lado (2), entonces se puede escribir que el ritmo de cambio de ψ_1 será de la forma $A\psi_2$, donde A es una característica de la barrera que da información de la probabilidad de transferencia de pares del lado (2) al lado (1). Teniendo en cuenta la anterior consideración y escribiendo las correspondientes ecuaciones de Schrödinger para los lados (1) y (2) con la forma explícita de la función de onda superconductora ($\psi_1 = n_{s1}^{1/2} e^{i\varphi_1}$ para (1) y $\psi_2 = n_{s2}^{1/2} e^{i\varphi_2}$ para (2)) se llega a la siguiente expresión para la corriente de pares a través de la barrera:

$$I = I_c \sin \delta \quad (2.59)$$

donde:

$$\delta = \varphi_2 - \varphi_1 \quad e \quad I_c = \frac{2A}{\hbar} (n_{s1} n_{s2})^{1/2} \quad (2.60)$$

Como ya se ha mencionado, existe una clara diferencia entre este efecto túnel y el considerado anteriormente. En el efecto Josephson se tiene túnel de pares de Cooper, mientras que en el caso anterior el túnel es de cuasipartículas. En el efecto Josephson, la barrera actúa como un mal superconductor, las funciones de onda de ambos lados se pueden solapar, existiendo una diferencia de fases a ambos lados de la barrera y, como resultado de todo esto, se establece una corriente continua a través de la barrera. Por esta razón se suele llamar a este efecto, *efecto Josephson dc*. Se puede demostrar que el mínimo de energía se alcanza cuando las fases se igualan y, por lo tanto, no se tiene corriente a través de la barrera, pero basta con aplicar una corriente de una fuente externa, siempre menor que I_c , para que las fases dejen de ser iguales y, si esta desigualdad no varía con el tiempo, se tiene a través de la barrera una corriente constante sin que se tenga caída de potencial.

Si se aplica una diferencia de potencial externa constante, V , se tiene que, la intensidad a través de la barrera tiene la expresión:

$$I = I_c \sin[(\varphi_2 - \varphi_1) + \omega t] = I_c \sin[\delta + \omega t] \quad (2.61)$$

donde

$$\omega = \frac{2eV}{\hbar} \quad (2.62)$$

2.4. Estudio del estado superconductor mediante espectroscopía túnel

De esta forma, al aplicar una diferencia de potencial V entre los superconductores, la diferencia de fase variará con el tiempo dando lugar a una corriente alterna de pares de Cooper con frecuencia, llamada frecuencia de plasma, ω , este es lo que se denomina *efecto Josephson ac*. A partir del valor de I_c se define la energía de acoplamiento Josephson:

$$E_J = \hbar \frac{I_c}{2e} \quad (2.63)$$

En 1963, V.Ambegaokar y A.Baratoff [37] obtuvieron una expresión para la energía de acoplamiento Josephson y su evolución con la temperatura que, en el caso en el que la unión sea simétrica ($\Delta_1 = \Delta_2$), viene dada por:

$$E_J = \frac{\pi \hbar}{4e^2} \frac{\Delta(T)}{R_N} \tanh \left[\frac{\Delta(T)}{2k_B T} \right] \quad (2.64)$$

donde R_N es la resistencia de la unión. Para el caso en el que la unión no sea simétrica la ecuación anterior toma la siguiente forma:

$$E_J = \frac{\hbar}{e^2 R_N} \frac{\Delta_1 \Delta_2}{\Delta_1 + \Delta_2} K \left(\left| \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{\Delta_1 + \Delta_2} \right| \right) \quad (2.65)$$

donde K es la integral elíptica completa de primera especie. Experimentos posteriores demostraron perfectamente la validez de la teoría de V.Ambegaokar y A.Baratoff, entre ellos el de E.P.Balsamo et al.[38] y el de C.S.Lim et al.[39] (ver figura 2.31)

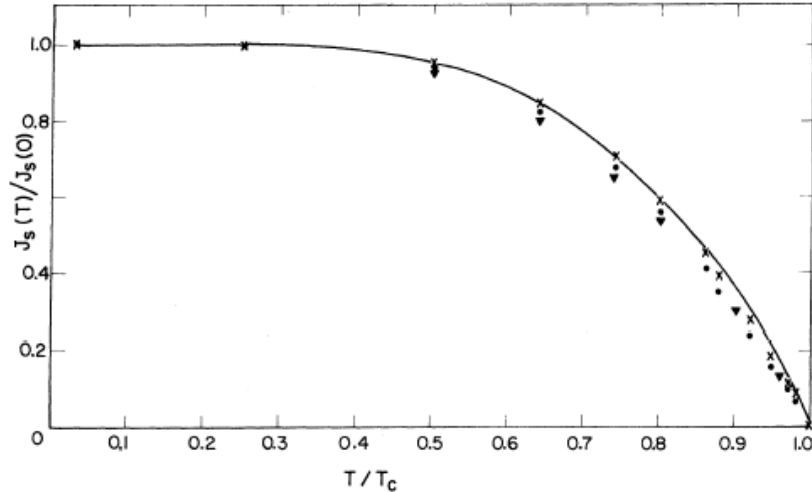


Figura 2.31: Experimento de *Lim et al.* [39] que muestra el comportamiento de la corriente túnel Josephson con la temperatura en uniones de Pb-Pb. Los puntos corresponden a dicho experimento y el trazo continuo a la ecuación de V.Ambegaokar y A.Baratoff.

Ahora bien, en las uniones Josephson, además de considerar el valor de la energía de acoplamiento, hay que tener en cuenta otra energía que entra en juego, la temperatura. Si la energía térmica, $k_B T$, es mucho mayor que la energía de acoplamiento Josephson, las fluctuaciones térmicas superan el acoplamiento de las fases a lo largo de la unión y la corriente de pares de Cooper a voltaje cero desaparecerá. Así por ejemplo si se considera el caso de una unión simétrica con $\Delta = 1\text{meV}$ y una resistencia de $100\text{M}\Omega$ se tendrá un valor para la energía de acoplamiento Josephson de $E_J = 3 \times 10^{-5}\text{meV}$, es decir, $E_J / k_B = 0.3\text{mK}$. Esto conlleva que en tal caso sería necesario reducir la temperatura por debajo de 0.3 mK para poder tener corriente de pares de Cooper.

Como puede observarse en las ecuaciones (2.64) y (2.65), cuanto mayor sea el valor de la resistencia de la unión, menor será el valor de la energía de acoplamiento Josephson. Para resistencias tales que, la energía de acoplamiento Josephson sea comparable a la energía térmica, se tendrá que la dinámica de la fase superconductora vendrá dominada por las fluctuaciones térmicas, es lo que se conoce como *régimen difusivo*. En tal caso, el valor de la corriente Josephson medido será mucho menor que el obtenido por la ecuación de V.Ambegaokar y A.Baratoff. Esto constituye un aspecto muy importante a tener en cuenta en nuestras medidas experimentales. En nuestro caso, la unión entre los dos superconductores se realizará mediante un STM, dado que, como se discutirá en los siguientes capítulos, estas uniones tendrán tamaños atómicos, la resistencia asociada a la unión será muy elevada, del orden de $\text{M}\Omega$, y como consecuencia la energía de acoplamiento Josephson será pequeña. Así que nos encontraremos en este régimen difusivo. Además, hay que tener en cuenta que la unión Josephson estará en una situación experimental real, de forma que, estará sometida a un entorno electromagnético determinado que la estará afectando.

Para dar cuenta de estos efectos, M.Ivanchenko y L.A.Zilberman [40] propusieron una expresión para la corriente Josephson medida en la que introdujeron dos parámetros, una cierta impedancia, Z_{env} y una temperatura efectiva de la unión T_n :

$$I(V) = I_c \text{Im} \left[\frac{I_{1-iV/V_p}(E_J/k_B T_n)}{I_{-iV/V_p}(E_J/k_B T_n)} \right] \quad (2.66)$$

donde I son las funciones de Bessel modificadas y $V_p \equiv (2e/\hbar)Z_{env}k_B T_n$. En el caso en el que la energía de acoplamiento Josephson sea mucho menor que la energía térmica, la expresión anterior se simplifica a:

$$I(V) = \frac{I_c^2 Z_{env}}{2} \frac{V}{V^2 + V_p^2} \quad (2.67)$$

2.4. Estudio del estado superconductor mediante espectroscopía túnel

En la figura 2.32 se muestra por un lado el producto de la resistencia de la unión y la corriente Josephson calculada según la ecuación de V.Ambegaokar y A.Baratoff para dos superconductores iguales con gap $\Delta = 1$ meV para una temperatura de 0.3K y la resistencia de la unión, R_N , en función del inverso de dicha resistencia. Y por el otro, el producto de la resistencia de la unión y la corriente Josephson, calculada según la ecuación de M.Ivanchenko y L.A.Zilberman para una impedancia $Z_{env} = 1\text{k}\Omega$ y distintos valores de temperatura efectiva, en función del inverso de la resistencia de la unión. Puede observarse claramente que cuanto mayor sea la resistencia de la unión, más se alejará el valor de la corriente Josephson medida del obtenido por V.Ambegaokar y A.Baratoff.

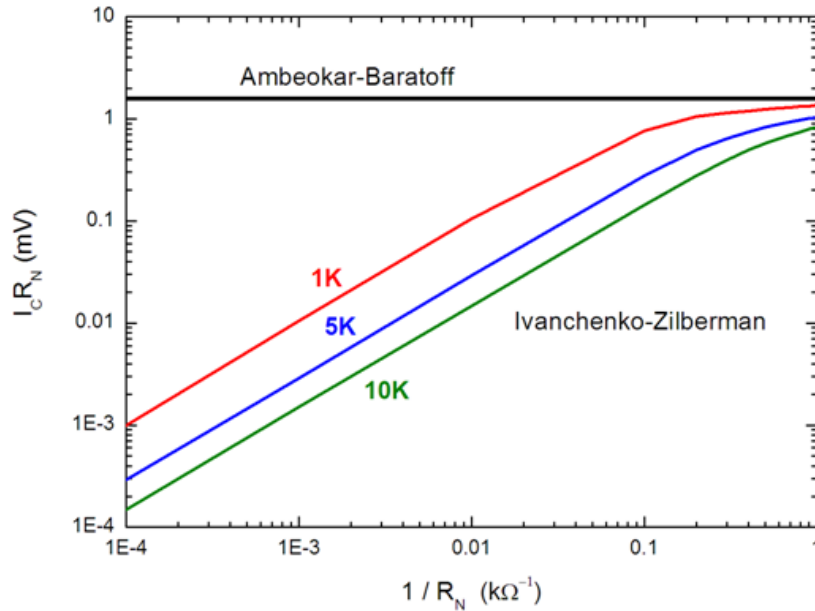


Figura 2.32: La curva de color negro se corresponde con el producto $I_c R_N$ calculado según el modelo de Ambegaokar y Baratoff para dos superconductores iguales de gap 1meV y a una temperatura de 0.3 K en función del inverso de la resistencia de la unión, R_N . En rojo, azul y verde, se muestra este mismo cálculo pero según Ivanchenko y Zilberman para un entorno electromagnético caracterizado por una impedancia $Z_{env} = 1\text{ k}\Omega$ y distintos valores de temperatura efectiva, $T_n = 1, 5$ y 10 K respectivamente.

Pero además, dada una resistencia de la unión, cuanto mayor sean los parámetros, T_n y Z_{env} , la corriente Josephson presentará la forma de un pico ensanchado que ya no estará situado a voltaje cero sino a V_p :

$$V_p = (2e/\hbar)Z_{env}k_B T_n$$

En la figura 2.33 se muestran, para una resistencia de la unión de $1\text{M}\Omega$, los efectos que

en la corriente Josephson producen distintos valores de temperatura efectiva.

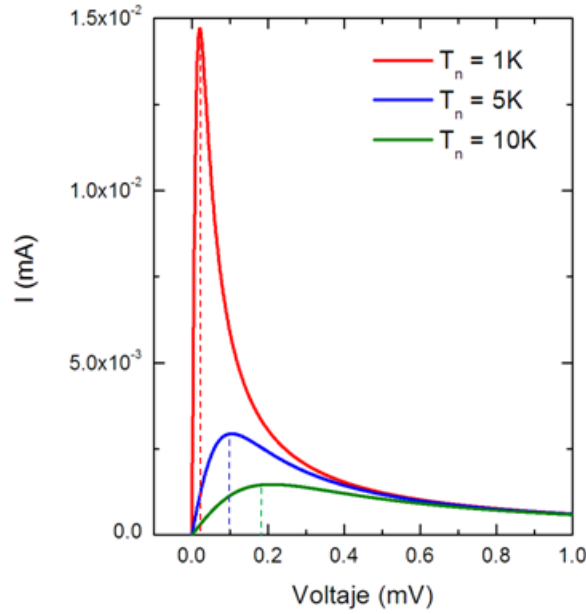


Figura 2.33: Corriente Josephson calculada según el modelo de Ivanchenko y Zilberman para dos superconductores con $\Delta = 1\text{meV}$, a una temperatura de 0.3K , una resistencia de $1\text{M}\Omega$ y para valores de la temperatura efectiva, T_n de 1, 5 y 10K respectivamente. Puede observarse que cuanto mayor es la temperatura efectiva, más afectada está la corriente Josephson y su posición a V_p se hace mayor.

2.4.6. Reflexiones de Andreev

Se han tratado brevemente los procesos de transmisión directa de electrones o de pares de Cooper. Pero además de dichos procesos, se tiene que, cuando al menos uno de los electrodos es superconductor, existe un fenómeno de reflexión electrón-hueco enunciado en 1964 por A.F.Andreev [41] que se conoce como *reflexión de Andreev*. Básicamente este fenómeno se puede enunciar como la posibilidad de tener corriente de cuasipartículas para voltajes comprendidos en la región de estados prohibidos del gap superconductor. ¿Qué implicaciones tiene este proceso en la transmisión de la corriente?.

Considérese el caso de un electrodo de metal normal y otro electrodo superconductor. Un electrón (k, \uparrow) del electrodo normal, con una energía menor que Δ , que incida en el electrodo superconductor no podrá estar como tal en el electrodo superconductor. Lo que ocurrirá es que, en el electrodo superconductor, se crea un par de Cooper mientras que en electrodo normal se refleja un hueco, $(-k, \downarrow)$ que sí puede estar en el electrodo normal (figura 2.34). De esta forma se tiene contribución a la corriente para voltajes inferiores a Δ .

2.4. Estudio del estado superconductor mediante espectroscopía túnel

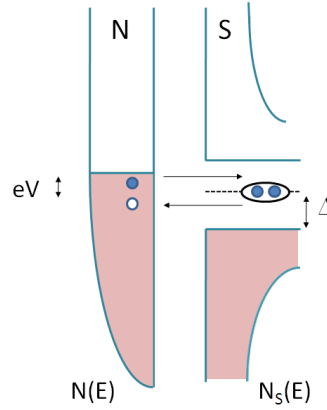


Figura 2.34: Proceso de reflexión de Andreev. Para un voltaje de polarización aplicado, $V < \Delta$, un electrón del electrodo en estado normal se refleja como un hueco y crea un par de Cooper en electrodo en estado superconductor.

Se puede comprobar que para electrones con energía menor que Δ , resulta energéticamente más favorable la transmisión por reflexión de Andreev que mediante túnel directo. Es decir, para estados con energía $E < \Delta$ se tiene doble de electrones haciendo túnel que si $E > \Delta$. De este modo, se tiene una curva de conductancia con pendiente para $V < \Delta/e$ el doble que para voltajes mayores (es lo que se conoce como exceso de corriente). Esto es así cuando no existe una barrera entre la interfase del electrodo normal y el superconductor. Pero, para el caso general en el que exista algún tipo de barrera entre ambos, ya sea por la existencia de una capa de óxido o por las diferentes velocidades de Fermi asociadas con los diferentes metales, el coeficiente de transmisión de la barrera ya no será la unidad. Será el valor de dicho coeficiente el que determine el número de electrones que pueden hacer túnel para $E < \Delta$ (ver figura 2.35).

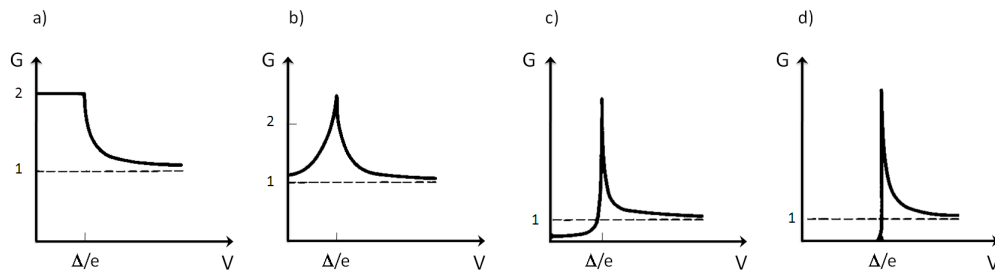


Figura 2.35: Curvas de conductancia frente a voltaje para una unión superconductor-normal. En a) se muestra el tipo de curva que se obtendría para el caso de no existir barrera en la interfase. En b), c) y d) se tiene en cuenta la existencia de posibles barreras con distintos valores del coeficiente de transmisión de mayor a menor

Si se supone ahora el caso de dos electrodos superconductores (con el mismo Δ

para que resulte más sencillo), se tendrá que para voltajes de polarización tales que $V > 2\Delta/e$, una cuasipartícula de carga negativa, un electrón, podrá pasar de un electrodo al otro ya que encontrará estados desocupados. Como la cuasipartícula atraviesa la barrera sólo una vez, el proceso contribuye a la corriente de manera proporcional al coeficiente de transmisión de la misma. Cuando el voltaje de polarización sea menor que $2\Delta/e$, la cuasipartícula no encontrará estados accesibles. Sin embargo, puede experimentar una reflexión de Andreev similar a la descrita anteriormente para el caso de la unión entre un metal normal y otro superconductor. Como resultado de la reflexión, se transfiere un par de Cooper a uno de los electrodos y un cuasipartícula tipo hueco al otro. En este proceso, la contribución a la corriente es proporcional al cuadrado del coeficiente de transmisión ya que la barrera es atravesada por dos cuasipartículas. Para voltajes menores que Δ/e tienen lugar procesos de reflexión de Andreev múltiples. Por ejemplo en el caso de $V < 2\Delta/3$, el electrón sufre una reflexión de Andreev, pero su energía no es lo suficientemente grande como para que una vez reflejado como hueco alcance un estado desocupado en el otro superconductor. Sin embargo, este hueco sí que puede sufrir una reflexión, como tipo electrón, creando un par de Cooper y una excitación tipo electrón con la suficiente energía como para alcanzar un estado desocupado en el superconductor. Este proceso es proporcional al cubo de la probabilidad de transmisión de la barrera. El hecho de que se produzcan reflexiones de Andreev hace que aparezca una estructura subarmónica en la curvas de corriente y conductancia. Para el caso de dos superconductores iguales, las reflexiones se inician a energías $2\Delta/n$ donde $n=1,2,3,\dots$, dando lugar a procesos en los que están involucradas n cuasipartículas que cruzan la barrera hasta encontrar un estado accesible, figura 2.36.

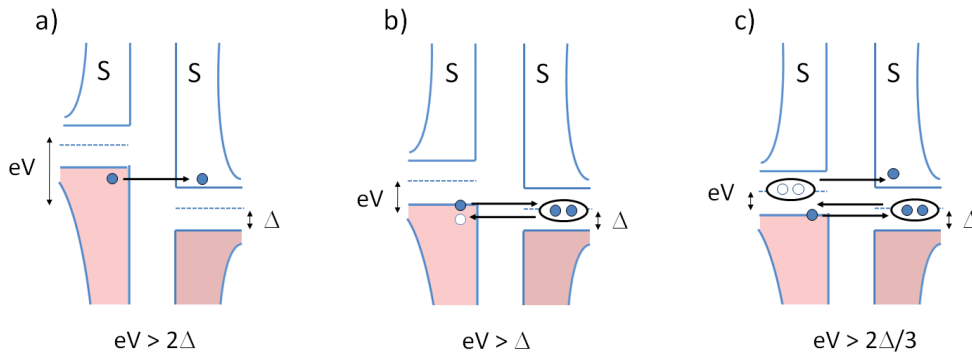


Figura 2.36: Esquema de a) túnel de cuasipartículas, b) reflexión de Andreev y c) reflexión de Andreev múltiple

2.5. Conclusiones

En este capítulo se han presentado los aspectos generales del estado superconductor. Se ha incidido en cómo es la densidad de estados de un superconductor y cómo el estado superconductor se ve perturbado por el efecto de distintos fenómenos. Se dispone así del marco adecuado para la interpretación de las curvas de conductancia túnel medidas y de las densidades de estados del estado superconductor obtenidas a partir de las mismas.

Además se ha discutido cómo en las medidas de la espectroscopía túnel se pueden tener distintos regímenes de transmisión de forma que sea posible el fenómeno de reflexión de Andreev. También se ha señalado que cuando tanto la punta del STM, como la muestra sean superconductores, podrá tenerse túnel debido a pares de Cooper, la corriente Josephson.

Sistema experimental

3.1. Introducción

El núcleo fundamental del sistema experimental lo constituye un microscopio de efecto túnel que hemos diseñado para poder llevar a cabo todos los experimentos en los que estábamos interesados. Como el fenómeno de la superconductividad viene acompañado de las bajas temperaturas, el microscopio utilizado, se instala en un criostato comercial de ^3He HELIOX AST-VL de *Oxford Instruments*, capaz de operar desde 0.3K hasta temperatura ambiente. Este criostato está equipado con una bobina superconductora con la que se pueden aplicar campos magnéticos de hasta 13 Teslas. Tanto el microscopio túnel, como la electrónica y el software de control, han sido desarrollados en el LBTUAM y en los servicios de apoyo a la investigación (Segainvex) de la Universidad Autónoma de Madrid.

En este capítulo se describirán los aspectos fundamentales de los equipos utilizados poniendo mayor énfasis tanto en el funcionamiento del microscopio túnel de barrido, como en los elementos novedosos introducidos en su diseño. Por último, se describirá el procedimiento llevado a cabo en todos los experimentos para la preparación de las muestras y la fabricación de la punta superconductora.

3.2. Técnicas criogénicas

El primer paso consiste en disponer del equipo necesario para poder enfriar el microscopio de efecto túnel y la punta y muestras que coloquemos en él hasta la temperatura deseada. Mediante el contacto térmico con un baño de ^4He es posible

enfriar hasta 4.2K. Si se desea bajar más la temperatura utilizando ^4He el método más directo es reducir, mediante bombeo, su presión de vapor. De esta forma, bombeando un baño de ^4He , se alcanzan temperaturas del orden de 1K. Conseguir temperaturas por debajo de este límite no resulta fácil ya que a la temperatura de 2.17 K (conocido como punto λ) el ^4He se vuelve superfluido perdiendo su viscosidad. Debido a esto, ocurre un curioso efecto que consiste en que una película muy delgada de ^4He puede escalar las paredes del recipiente que lo contiene en aparente desafío a las leyes de la gravedad. El helio superfluido asciende por la línea de bombeo desde un punto frío a otro más caliente, de forma que, la presión en dicha línea vendrá determinada por este punto más caliente, evitando, por lo tanto, un mayor enfriamiento. Así que, utilizando ^4He sólo se consigue enfriar las muestras hasta 1K. En nuestro caso, va a ser necesario enfriar por debajo de dicho límite para poder llevar a cabo las investigaciones en las que estamos interesados. Para poder enfriar a temperaturas inferiores a 1K es necesario el uso de otro isótopo del Helio, el ^3He .

3.2.1. El criostato de ^3He

La principal razón que hace que con el ^3He se puedan alcanzar temperaturas inferiores que con el ^4He es que, para una misma temperatura, el ^3He posee una presión de vapor sustancialmente mayor que el ^4He (tal y como se muestra en la figura 3.1).

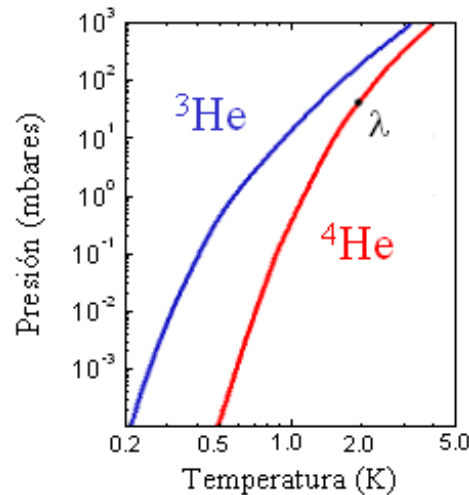


Figura 3.1: Presión de vapor en función de la temperatura para el ^3He y el ^4He . Nótese que a una temperatura dada, la presión de vapor de ^3He es mayor que la correspondiente al ^4He .

3.2. Técnicas criogénicas

Pero uno de los grandes inconvenientes del ^3He es que es muchísimo más caro que el ^4He debido a los costosos métodos para su obtención. Esto hace que no se pueda disponer de un baño de ^3He líquido con el que poner en contacto térmico todo el sistema. En vez de eso, lo que se hace es utilizar una pequeña cantidad de ^3He en un circuito cerrado rodeado de un baño de ^4He . Mediante el empleo del ^3He , cuya temperatura de ebullición a 1 atmósfera es de 3.18 K, se pueden alcanzar, con métodos especiales de bombeo, temperaturas de hasta 0.3K. Por esta razón, se ha elegido un criostato comercial de ^3He HELIOX AST-VL de *Oxford Instruments* que permite alcanzar las bajas temperaturas necesarias.

Este criostato de ^3He consta de varias partes tal y como puede apreciarse en la figura 3.2). Entre ellas se encuentran el bote de ^3He , el plato de 1K y la criobomba de carbón activado. Todas estas partes quedan encerradas por un bote en el que se hará el vacío y que se pondrá en contacto térmico con un baño de ^4He líquido.

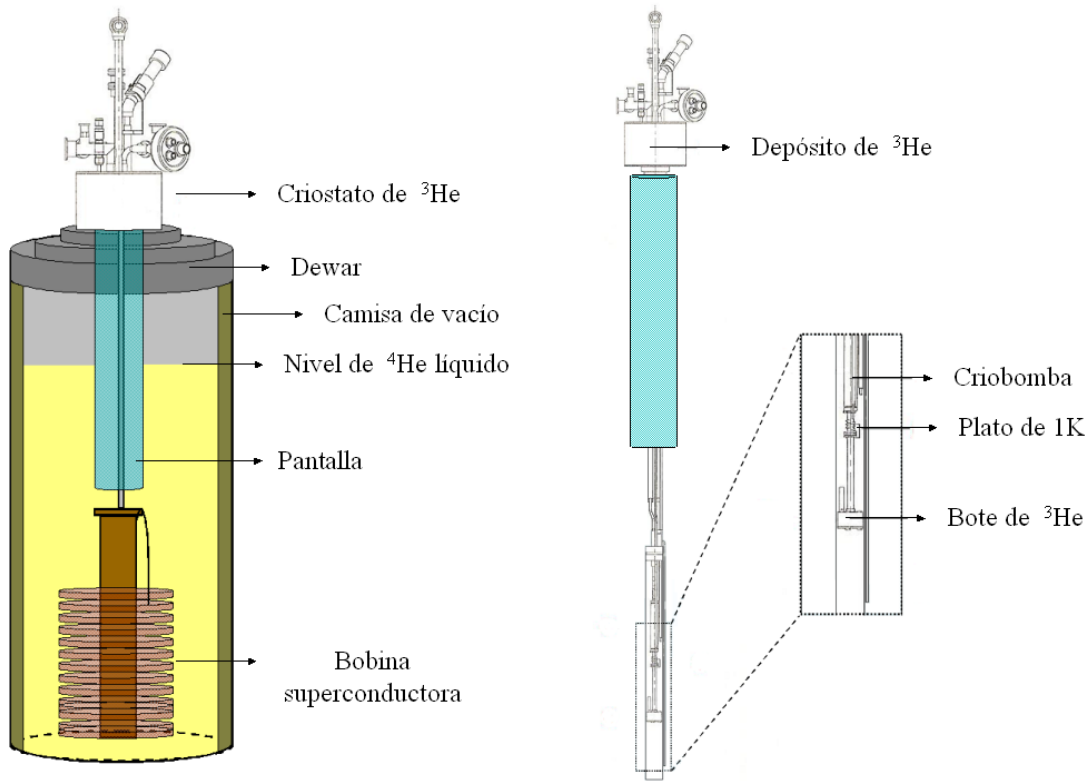


Figura 3.2: Esquema del criostato de ^3He . A la derecha se muestra el criostato sumergido en el baño de ^4He . A la izquierda se presenta un zoom donde se señalan la posición de las distintas partes del criostato de ^3He : el bote de ^3He , el plato de 1K y la criobomba.

Cuando se tiene el equipo sumergido en el baño de ^4He la temperatura que se

alcanza es de 4.2 K. Para conseguir bajar más la temperatura, es necesario bombear el ^4He , y para ello, entra en juego el plato de 1K. Este plato de 1K es en realidad un serpentín metálico conectado, por un lado, al baño de ^4He líquido y, por el otro, a una bomba de vacío. Está formado por un tubo en cuyo interior se introduce un hilo metálico a modo de impedancia. Dentro de este tubo el ^4He experimentará una expansión *Joule-Kelvin*. Merece la pena revisar brevemente en qué consiste el proceso de expansión Joule-Kelvin ya que, dicho efecto, constituye uno de los métodos más usuales y eficaces para conseguir bajar la temperatura de un fluido.

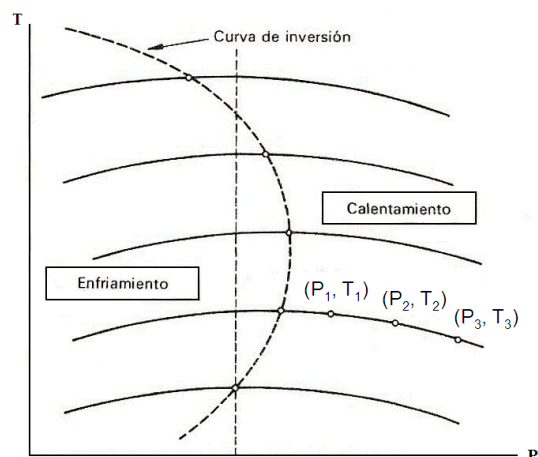


Figura 3.3: Curvas isoentálpicas

El proceso de Joule-Kelvin consiste en el paso desde un contenedor a presión constante a otro a presión también constante y menor, de un gas a través de una *limitación*. Esta limitación, llamada también estrangulamiento, puede ser una pared porosa, una impedancia (como es nuestro caso)...etc. El gas se expande adiabáticamente en el paso de un contenedor a otro, y se produce una variación en su temperatura. La variación de temperatura depende de las presiones, inicial y final, y del gas utilizado. El proceso de paso del gas es irreversible. Sin embargo la entalpía es la misma en es estado inicial y final para una cierta masa de gas que ha pasado por el estrangulamiento. Si la experiencia de Joule-Kelvin se repite con un mismo gas, manteniendo la misma presión y temperatura pero modificando la velocidad de circulación, las condiciones de salida del gas serán distintas, pero los valores de entalpía en cada uno de estos estados serán iguales entre sí. Si se representan en un diagrama los valores experimentales de presión y temperatura, resulta un lugar geométrico en el que todos los puntos representan estados termodinámicos diferentes que se caracterizan por poseer la misma

3.2. Técnicas criogénicas

entalpía. Esta curva recibe el nombre de *curva isoentálpica*. Si se realizasen otra serie de experiencias, manteniendo fijas sucesivamente la presión y temperatura iniciales en valores diferentes, se obtendrían curvas isoentálpicas. Estas curvas no representan, de ningún modo, la transformación experimentada por el gas, ya que el proceso, como he dicho, es irreversible. Cada curva isoentálpica presenta un máximo que se denomina *punto de inversión*, y la curva que une todos los puntos de inversión se llama *curva de inversión*. La pendiente de una curva isoentálpica se representa por el coeficiente μ que se denomina *coeficiente de Joule-Kelvin*:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h \quad (3.1)$$

donde T es la temperatura y P la presión. En todo proceso de estrangulamiento existe un descenso de presión, así que, si $\mu < 0$ el estrangulamiento producirá enfriamiento. Con la expansión Joule-Kelvin se consigue pues reducir la temperatura de un fluido a expensas de un descenso de su presión.

Este es el proceso que experimenta el ^4He en el serpentín de 1K. Dicho serpentín posee una válvula de aguja con la que se puede regular el ritmo de bombeo para controlar la presión de ^4He que circula por él. De esta forma, se consigue disminuir la presión dependiendo de lo abierta o cerrada que esté la válvula de aguja, con lo que se alcanzan temperaturas mínimas en torno a 1K. Este tipo de serpentín tiene la ventaja de ser mucho más pequeño y compacto que los botes de 1K que se suelen utilizar en otros diseños. El serpentín está en contacto térmico con un plato de cobre que constituye el foco de 1K del sistema.

Por otra parte, se tiene un depósito situado en la parte superior del criostato donde se encuentra almacenado el ^3He gas (figura 3.2). El ^3He circula en un circuito cerrado que se extiende desde el depósito hasta el bote de ^3He , pasando a través de la criobomba de carbón activado. Entre dicha criobomba y el bote de ^3He , el tubo por el que baja el ^3He está en contacto térmico con el plato de 1K. El carbón activado tiene la propiedad de adsorber el ^3He cuando está por debajo de una cierta temperatura y de no expulsarlo hasta que se calienta a temperaturas por encima de los 20K. Así que, controlando la temperatura de la criobomba, ésta puede usarse para reducir la presión de vapor del ^3He .

Cuando se bombea el ^4He y se alcanzan temperaturas del orden de 1K en el plato de 1K, la mayor parte del ^3He se encuentra absorbido por la criobomba. Al calentar la criobomba por encima de los 20K, el ^3He gas será expulsado. Este gas, al atravesar el plato de 1K, se enfría y se licúa (la temperatura a la que el ^3He se hace líquido es de 3.19 K). Se consigue condensar el ^3He en el bote de ^3He . Una vez que la condensación

se ha producido, se deja de calentar la criobomba. Cuando la temperatura baja, la criobomba comenzará a bombear, es decir, a adsorber ^3He . Al bombear, baja la presión consiguiéndose de esta forma temperaturas en el bote de ^3He en torno a los 300 mK. En la figura 3.4 se esquematiza el funcionamiento del criostato de ^3He .

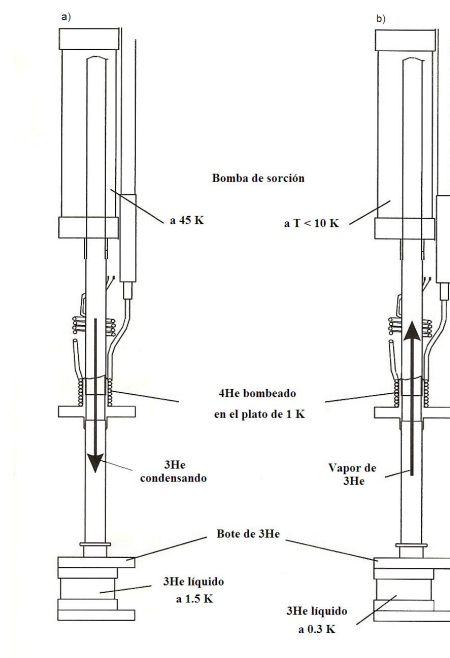


Figura 3.4: Esquema del funcionamiento del criostato de ^3He . a) La criobomba se calienta hasta una temperatura superior a 20 K , en tal situación, expulsa el ^3He absorbido, que al atravesar el plato de 1 K se enfría y se licúa en el bote de ^3He . b) Cuando la criobomba se enfría por debajo de 20 K es capaz de bombear el ^3He , de forma que, en el bote de ^3He se alcanzan temperatura de 0.3 K .

Para poder conocer en todo momento la temperatura en cada una de las partes del criostato y poder realizar la maniobra de condensación del ^3He , el criostato dispone de varios termómetros y calentadores. Todos ellos se manejan con el controlador de temperaturas *ITC 503 de Oxford Instruments*. Este controlador permite realizar variaciones programadas y controladas de temperatura. Esto resulta especialmente útil ya que, como se verá, muchas veces interesaba medir variaciones con la temperatura de forma que el paso entre una temperatura y la siguiente se realizase de forma precisa y controlada.

Bobina superconductora

Dado que nuestra investigación se centra en el estudio de la superconductividad y el magnetismo, además de poder variar la temperatura, nos interesa poder aplicar

3.3. El microscopio de efecto túnel (STM)

campo magnético cuando el equipo esté frío. El campo magnético se consigue mediante una bobina superconductora capaz de alcanzar 13T operando a 4.2K (se encuentra cubierta por el baño de ^4He , ver figura 3.2). La bobina, fabricada con hilos de NbTi, está compuesta de dos conjuntos de solenoides concéntricos, montados separadamente pero formando un bloque único. Está montada en un bastidor que garantiza su estabilidad física y mecánica bajo las fuerzas de Lorentz que se generan durante su uso. La relación campo magnético/corriente para esta bobina es de 0.1 Teslas/Amperio, consiguiéndose en el centro del solenoide una gran homogeneidad en el campo magnético. Precisamente, en el centro del solenoide, se encontrará el microscopio de efecto túnel. La bobina está alimentada por una fuente de corriente que puede proporcionar hasta 130 amperios de corriente continua que se mantiene con un alto grado de estabilidad.

3.3. El microscopio de efecto túnel (STM)

Una vez descrito la parte relacionada con la criogenia se pasa a describir la herramienta elegida para hacer los estudios espectroscópicos: el microscopio de efecto túnel.

3.3.1. Aspectos generales del STM

Un microscopio de efecto túnel consiste en una punta metálica afilada que se acerca a la superficie de una muestra conductora hasta que entre ambos se establece la corriente túnel. Dicha corriente túnel, como ya se ha descrito previamente, depende exponencialmente con la distancia, d , entre los dos electrodos (punta y muestra). Es precisamente esta dependencia la que utiliza el microscopio de efecto túnel para sus modos de operación (como se discutirá más adelante).

El STM, nos otorga la capacidad de estudiar variaciones de la densidad de estados de la muestra a escala local con una resolución lateral por debajo de la distancias interatómicas. Pero además de esta capacidad, el STM proporciona una ventaja añadida si se compara con otras técnicas espectroscópicas como las uniones planas. Tal y como se demostró en el capítulo anterior, la probabilidad de transmisión de la barrera depende exponencialmente con la distancia entre los electrodos. En las uniones planas dicha distancia es del orden de varios nanómetros, por lo que predominará el túnel de cuasipartículas con valores grandes del momento en la dirección perpendicular. Se tiene así una selección en el espacio de momentos de las cuasipartículas que participan en el proceso túnel y solamente una parte de la superficie de Fermi estará representada

en las curvas obtenidas. Sin embargo, en un STM la unión túnel tiene lugar en un área muy pequeña, de dimensión lateral un átomo. Esto produce, teniendo en cuenta el principio de incertidumbre, una indeterminación grande de los momentos, de forma que, en la punta el túnel de cuasipartículas se produce en todas las direcciones. Por lo tanto, en las medidas espectroscópicas de STM todas las partes de la superficie de Fermi contribuyen a la corriente túnel. Esto resulta especialmente interesante ya que, como se ha discutido previamente, existen superconductores anisótropos, multibanda, en los que el valor del gap depende de k .

Una parte importantísima y básica para el funcionamiento del STM reside en la capacidad de disponer de los dispositivos adecuados que realicen movimientos en un rango pequeñísimo, hasta niveles subatómicos. Dichos movimientos serán, por un lado, un movimiento vertical que permita a la punta acercarse o separarse de la muestra (Z) y, por otro lado, un movimiento de exploración de la superficie de la muestra (movimiento de barrido X,Y). Es el efecto piezoeléctrico el que permitirá la realización de este tipo de movimientos. Este efecto está basado en la propiedad de ciertos materiales (los materiales piezoeléctricos) de modificar sus dimensiones al ser sometidos a un campo eléctrico. Se pueden obtener deformaciones en el rango de los nanómetros al aplicar diferencias de potencial en el rango de los voltios.

Existen distintas geometrías y configuraciones de materiales piezoeléctricos que permiten conseguir el movimiento vertical y lateral de la punta respecto a la muestra. Uno de los más usados, y el que se ha elegido para nuestro STM, es el denominado *piezotubo*, que se describirá a continuación.

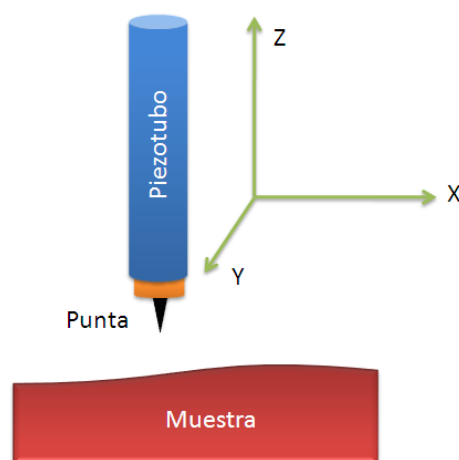


Figura 3.5: Esquema simplificado de un microscopio de efecto túnel. La punta montada en el piezotubo puede aproximarse a la superficie de una muestra conductora y explorarla.

3.3. El microscopio de efecto túnel (STM)

3.3.2. Peculiaridades del STM utilizado

Se han presentado los componentes generales que caracterizan a un microscopio de efecto túnel. A continuación se describirá el microscopio utilizado en este trabajo poniendo mayor énfasis en los elementos novedosos introducidos.

En la figura 3.6 se muestra el esquema de las distintas partes que componen nuestro STM.

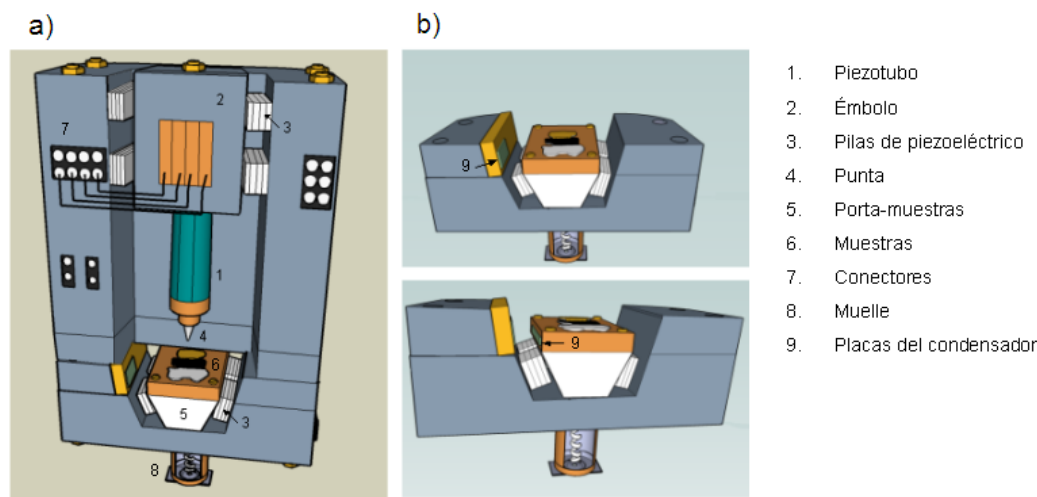


Figura 3.6: a) Esquema de los componentes que constituyen el STM utilizado. b) Se enseña solamente la base del microscopio donde se encuentra el porta-muestras. Se muestran dos vistas distintas para indicar la posición de unas placas que actuarán como condensador, en apartados siguientes se describirá su utilidad.

Las principales piezas del microscopio utilizado han sido fabricadas de titanio. Se elige este metal por tratarse de un metal tan resistente como el acero, pero un 45% más ligero que éste. Además, es un material paramagnético, por lo que no interferirá en nuestras medidas realizadas en presencia de campo magnético externo. Otra razón para elegirlo es que presenta una dilatación térmica muy similar a la de los materiales piezoeléctricos utilizados. Esta propiedad resulta especialmente beneficiosa para utilizarlo a bajas temperaturas ya que aporta una gran estabilidad al conjunto del STM, en particular durante el enfriamiento desde temperatura ambiente hasta la del helio líquido.

El microscopio consta de dos partes principales, la base y la cabeza. La base está dotada de un elemento móvil, el porta-muestras, donde irán fijadas las muestras. En la cabeza del microscopio también se tiene otro elemento móvil que denominamos *émbolo*. En dicho émbolo se insertará el piezotubo y la punta. Para que el piezotubo otorgue a la

punta la capacidad de movimiento lateral y vertical, se recubre, tanto su cara exterior como la interior, con un material conductor de forma que dicho recubrimiento actuará como electrodo. El recubrimiento exterior se divide en cuatro sectores (+x, -x, +y, -y) mientras que la interior no presentará división alguna (z). Para realizar el movimiento de barrido se aplican voltajes de signos opuestos a pares enfrentados de los sectores de la superficie exterior, de forma que, se consigue que el piezotubo se flexione produciendo desplazamientos laterales de la punta con respecto a la muestra a escala nanométrica tal y como se representa en la figura 3.7. Para conseguir el movimiento vertical, se aplica una diferencia de potencial a la cara interna que, según el signo, hará que se encoja o se estire.

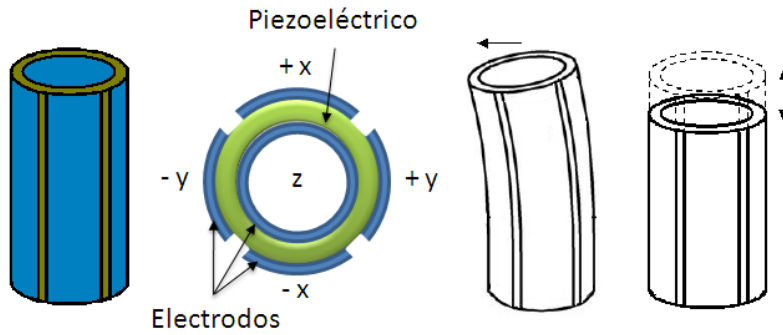


Figura 3.7: Piezotubo en el que se indican sus diferentes electrodos así como sus diferentes movimientos

Dependiendo de la longitud, l , diámetro, d_m , y espesor, t , la deformación que puede experimentar un piezotubo en x , y , z será diferente. Dichas deformaciones (ΔX , ΔY , ΔZ) se pueden calcular con las siguientes ecuaciones:

$$\Delta X, \Delta Y = \frac{2\sqrt{2} C_{PE} l^2 V}{d_m t} \quad (3.2)$$

$$\Delta Z = \frac{C_{PE} l V}{t} \quad (3.3)$$

donde C_{PE} es el coeficiente piezoeléctrico que a 4.2 K viene dado por 0.31 Å/voltio y V es el voltaje que se aplica. Para el piezotubo que hemos utilizado se tiene que, a temperaturas del helio líquido, $\Delta X, \Delta Y = 10 \text{ Å/V}$ y $\Delta Z = 5 \text{ Å/V}$. Como puede apreciarse, el movimiento en Z que se puede realizar utilizando el piezotubo es bastante pequeño (el voltaje máximo que se puede aplicar será de 130 voltios). Es necesario poder disponer de un movimiento adicional en Z (que llamaremos Z') que permita retirar y acercar la punta de la muestra en un rango mayor de distancia, por ejemplo para superar posibles desniveles de altura. Para ello se ha diseñado un sistema de pilas

3.3. El microscopio de efecto túnel (STM)

de material piezoeléctrico que permiten al émbolo ser un elemento móvil. El émbolo reposa sobre cuatro de estas pilas que están fijadas a la cabeza del microscopio. Para aislar eléctricamente las pilas del émbolo y tener una superficie plana y lisa entre ambos se adhiere, tanto al émbolo como a las pilas, una placa de alúmina. Para conseguir un buen deslizamiento entre estas dos placas de alúmina se limpian cuidadosamente y se recubren con grafito. ¿Cómo se consigue que el émbolo se mueva?

Los materiales piezoeléctricos poseen una cierta dirección de polarización, de forma que, si se aplica un campo eléctrico en la dirección de polarización se tiene una deformación longitudinal del material. Por el contrario, si se aplica el campo eléctrico en dirección perpendicular a la de polarización se tendrá una deformación en cizalla.

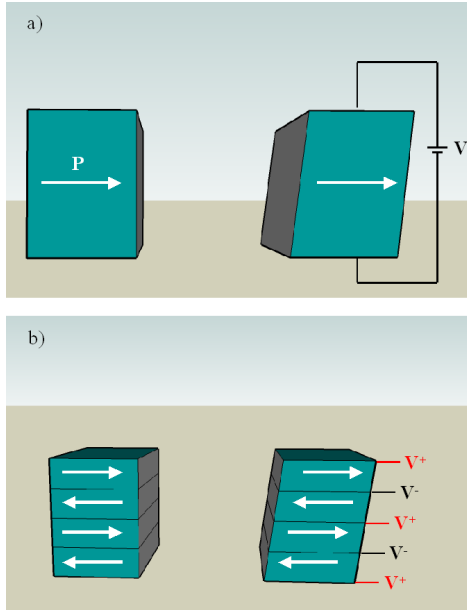


Figura 3.8: a) Deformación en cizalla de un material piezoeléctrico. b) Pila de piezoeléctrico

Precisamente este último movimiento, el de cizalla, es el que se aprovecha para realizar el movimiento Z' . Para aumentar el desplazamiento de cizalla se apilan consecutivamente varios piezos con polarización alterna y se disponen los electrodos tal y como se muestra en la figura 3.8. De esta forma, se consigue sumar los desplazamientos individuales de los piezos. El movimiento del émbolo es un *movimiento a pasos*, es decir, se basa en mandar señales de voltaje a las cuatro pilas de piezoeléctricos pero desfasadas en el tiempo. Llega el voltaje a la pila 1, dicha pila se deforma, pero el émbolo no se mueve porque queda apoyado en las otras tres pilas. A continuación, con un retraso temporal adecuado, el mismo voltaje que fue aplicado en la pila 1 en t_1 se aplica en la pila 2 en t_2 . Ésta se deforma, y así sucesivamente hasta que las cuatro

pilas se deforman. Se tiene así las cuatro pilas deformadas pero el émbolo sigue estando en su posición inicial. Finalmente, se disminuyen los voltajes simultáneamente a una velocidad mucho menor, de tal forma que el movimiento de todas las patas desplaza el émbolo hacia la izquierda. El proceso se repite tantas veces como sea necesario hasta conseguir el desplazamiento deseado.

El desfase en cada uno de los voltajes aplicados sobre las pilas se consigue gracias a la utilización de filtros RC (resistencia y capacidad). Se aprovecha la propia capacidad de la pila de piezoeléctricos (1nF en nuestro caso) y se añade una red de resistencias elegidas de tal manera que, con una única señal de voltaje generada, se obtiene tantos movimientos como pilas. En la figura 3.9 se muestra en a) la disposición de las pilas, en b) el circuito RC empleado y en c) un esquema del movimiento a pasos junto con la señal en cada una de las pilas en función del tiempo.

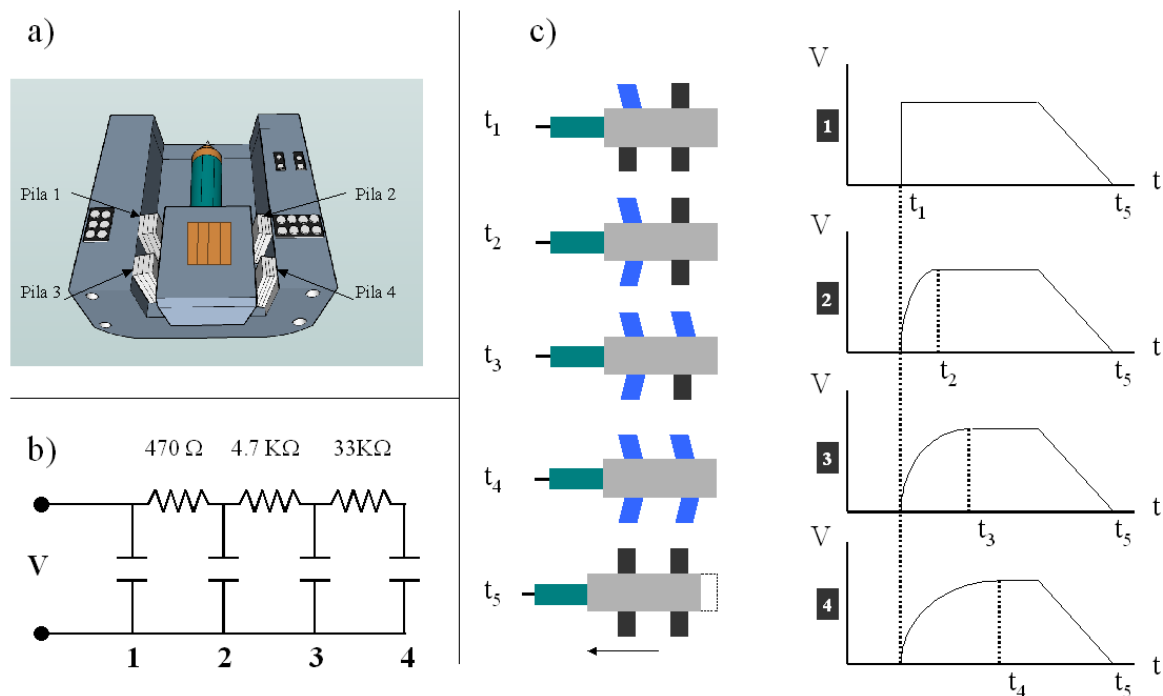


Figura 3.9: a) Disposición del émbolo y pilas de piezoeléctricos. b) Circuito RC, se representan las pilas de piezos por números del 1 al 4. c) Esquema del movimiento a pasos y señal en función del tiempo en cada una de las pilas: en t_1 la primera pila se ha deformado, sucesivamente en t_2 , t_3 y t_4 el resto de pilas. Finalmente en t_5 el voltaje disminuye simultáneamente en todas ellas consiguiéndose así el movimiento deseado.

Si en vez de acercar la punta a la muestra lo que se desea es alejarla, bastará con cambiar el signo de la señal de voltaje. El máximo movimiento Z' que podemos realizar con las pilas de piezoeléctricos utilizadas es del orden de una decena de milímetros.

3.3. El microscopio de efecto túnel (STM)

Por otro lado, un paso previo (y muy importante) que se ha llevado a cabo en todos los experimentos presentados en esta tesis es la preparación *in situ* y a bajas temperaturas de la punta superconductora (más adelante se explicará en qué consiste este proceso). Para ello se ha de disponer de una muestra del mismo material que la punta utilizada. Así que, es necesario poder acceder en el mismo experimento a diferentes muestras: una muestra del mismo material que la punta y la muestra que se quiere investigar. Para ello se ha diseñado un porta-muestras capaz de moverse a lo largo del eje Y. El mecanismo utilizado para su movimiento es exactamente igual que para el émbolo. Es decir, el porta-muestras reposa sobre cuatro pilas de piezos que están fijadas a la base del microscopio. Mediante el movimiento a pasos el porta-muestras se desplaza de forma que la punta puede acceder a diferentes muestras. Para cambiar el sentido de movimiento del porta-muestras basta con cambiar el signo del voltaje aplicado.

Tanto el émbolo como el porta-muestras quedan fijados a la cabeza y a la base respectivamente mediante muelles. Se ha tenido especial cuidado en elegir muelles no magnéticos ya que, debido a nuestro interés en realizar medidas bajo campo magnético, una posible respuesta magnética del muelle podría conllevar movimientos no deseados.

Sistema de posicionamiento capacitivo

Disponemos de un porta-muestras móvil en nuestro STM con el que acceder a diferentes muestras en un mismo experimento. Ahora bien, resulta necesario conocer, en todo momento, sobre qué muestra se sitúa la punta. Para ello se ha diseñado un sistema de posicionamiento formado por un condensador de placas plano-paralelas que resultó de gran ayuda.

Este dispositivo está formado por dos placas: una de ellas está fijada al cuerpo del microscopio y la otra se encuentra en el porta-muestras (figura 3.6). Teniendo en cuenta que la capacidad de un condensador de placas plano-paralelas viene dada por:

$$C \propto \frac{A}{d} \quad (3.4)$$

siendo A el área y d la distancia. Cuando el porta-muestras se desplaza, la distancia entre las placas se mantiene fija pero el solapamiento de ambas, el área, cambia y, por lo tanto, varía el valor de la capacidad entre ellas (figura 3.10).

A temperatura ambiente, cuando se está preparando el experimento, se mide el valor de la capacidad a lo largo del recorrido del portamuestras. Se obtiene *un mapa de capacidades* a temperatura ambiente, de forma que, se sabe con exactitud en qué rango de capacidades la punta se encuentra encima de cada muestra. Al enfriar el equipo,

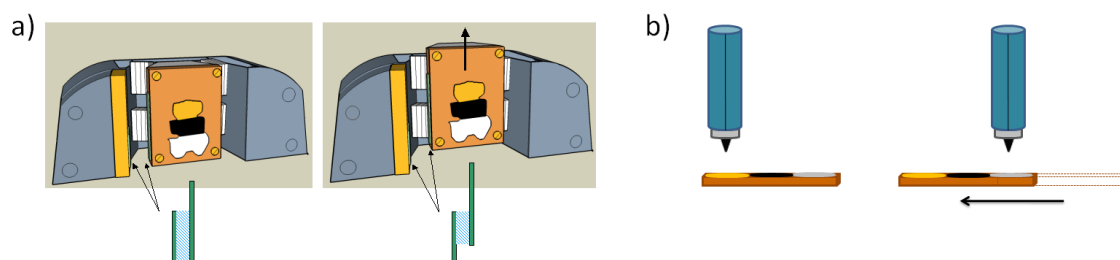


Figura 3.10: a) Vista superior del porta-muestras. En la primera posición el área entre las placas del condensador es máxima, en la segunda se puede observar cómo cambia el área al moverse el porta-muestras. b) Vista lateral del piezotubo y el porta-muestras. Se observa cómo dependiendo de la posición del portamuestras la punta se encuentra sobre una muestra u otra.

lo valores de capacidad cambiarán, pero no sus variaciones relativas (típicamente, un recorrido de 5 mm produce una variación relativa de 0.100 pF). Para la medida de la capacidad se ha usado un puente de capacidades ultra preciso de *Andeen-Hagerling modelo 2500A* con precisión de millonésimas de pF.

Así que, cuando el microscopio esté dentro del criostato preparado para medir a bajas temperaturas, y no se pueda *ver* sobre que muestra está la punta, la medida de la capacidad nos indicará sin lugar a dudas esa información.

Anclaje térmico y termometría

Para poder controlar la temperatura alcanzada en el STM, es necesaria una adecuada termalización al punto más frío del criostato, que en nuestro caso es el bote de ^3He . La forma en la que se fije el microscopio al bote de ^3He no será trivial, ya que condicionará tanto la estabilidad térmica como la mecánica.

Para asegurar una termalización óptima entre el bote de ^3He y el STM, se diseñó una pieza de cobre intermedia que quedaba atornillada al bote y en la que se fijaba el microscopio (ver figura 3.11).

Dado que los contactos rígidos transmiten las perturbaciones mecánicas, se usaron hilos de cobre OFHC¹ (por su alta conductividad térmica) para fabricar contactos flexibles a modo de malla que, además de proporcionar una correcta termalización, garantizaban una buena estabilidad mecánica. Estos contactos quedan fijados tanto a la pieza de cobre intermedia como al microscopio mediante placas de cobre y tornillos (ver figura 3.11).

¹De las siglas en inglés oxygen free high conductivity

3.3. El microscopio de efecto túnel (STM)

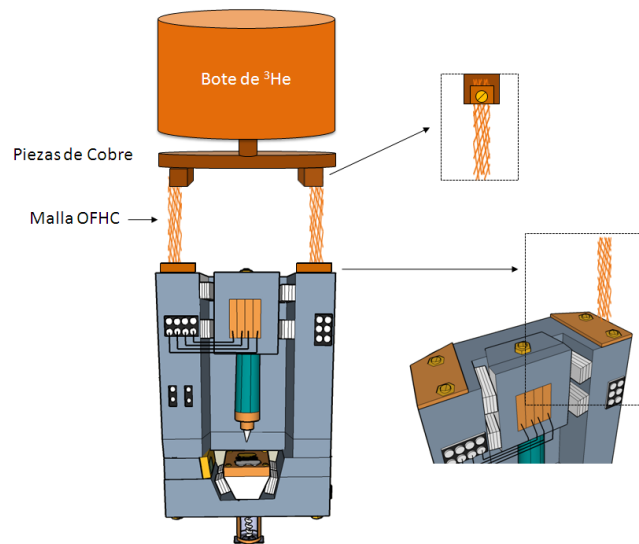


Figura 3.11: Fijación del STM al bote de ^3He mediante hilos de cobre OFHC en forma de malla. Vista lateral de la fijación a la pieza de cobre y vista superior del microscopio

Para asegurar que tanto la punta como las muestras se encontraban a la temperatura adecuada, se usaron hilos de cobre OFHC adicionales para conectar térmicamente la punta y el porta-muestras con las placas que fijan las malla OFHC (figura 3.12).

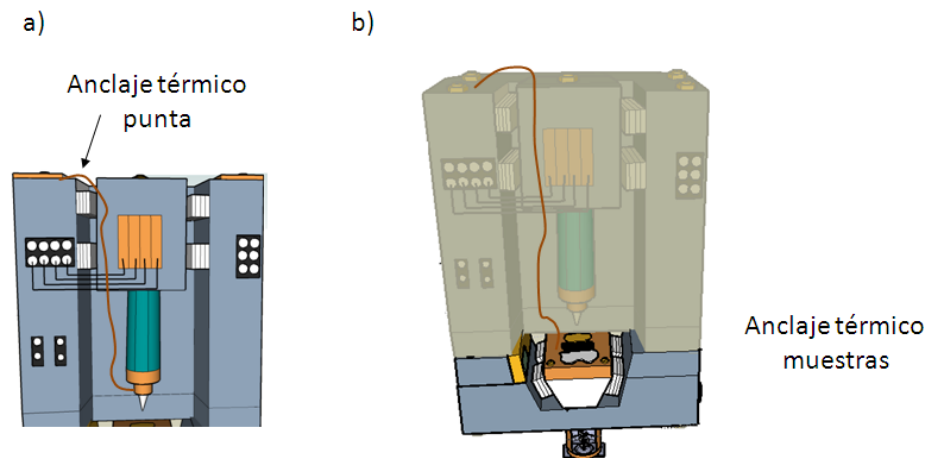


Figura 3.12: a) Manejo de hilos OFHC que conectan térmicamente la punta con el foco frío. b) Para conseguir el buen contacto térmico en las muestras se utiliza también un manejo de dichos hilos. El manejo se fija en el porta-muestras y sale por la parte trasera del microscopio hasta llegar a la parte superior donde se sujeta el manejo con las chapas de cobre. Se muestra difuminada la parte superior del microscopio para facilitar la visualización del manejo.

Por otro lado, hay que tener en cuenta que, todos los hilos conductores necesarios tanto para suministrar las señales, como para medir la corriente túnel, van desde el exterior, a temperatura ambiente, hasta el microscopio, por lo tanto, resulta necesario termalizar adecuadamente estos cables. Para conseguirlo, se enrollan estos hilos a distintas piezas de cobre situadas en diferentes etapas térmicas del criostato (4.2K, 1K y 0.3K).

Además de disponer del controlador de temperaturas *ITC 503 de Oxford Instruments* que nos permite conocer la temperatura de cada una de las partes del criostato, se colocó un termómetro *Cernox* en el propio porta-muestras del STM. Este termómetro es capaz de operar desde 100mK hasta temperatura ambiente (300K) , posee una alta sensibilidad a bajas temperaturas y además, los errores debidos a posibles inducciones magnéticas son muy pequeños.

Aislamiento mecánico

Como se ha discutido previamente, la alta resolución y sensibilidad del STM se debe al hecho de que la corriente túnel varía de forma exponencial con la distancia entre punta y muestra (que es del orden de unos pocos Å), de forma que, un cambio de 1Å en la separación entre punta y muestra produce un cambio de un orden de magnitud en la corriente túnel. Por lo tanto, es vital que el sistema experimental esté perfectamente aislado de cualquier tipo de vibración mecánica y así conseguir que la separación entre punta y muestra se mantenga lo más estable posible. La sensibilidad de un STM a fuentes de vibraciones dependerá de la rigidez estructural del mismo, de las propiedades del sistema anti-vibraciones que se emplee así como de la naturaleza de las vibraciones.

Las fuentes externas de vibraciones que pueden afectar al microscopio provienen de vibraciones mecánicas del propio edificio en el que se encuentra el STM (frecuencias comprendidas entre 1 y 20Hz) o también pueden deberse a la cercanía de ventiladores, motores... (frecuencias típicas de 100 Hz). Estas vibraciones producen ondas cuyas amplitudes son del orden de una pocas micras, así que, es crucial aislar al STM de las mismas. Para la reducción de las vibraciones mecánicas, a parte de fijar el STM al bote de ^3He utilizando mallas de hilos, se cuelga el propio criostato del techo por medio de unas cuerdas elásticas en vez de dejarlo apoyado en el suelo. Este sistema es el usado tradicionalmente en el LBTUAM y su eficacia se ha hecho patente a lo largo de muchos años de uso. Además, durante el desarrollo de esta tesis, se mejoró notablemente el sistema de aislamiento forrando externamente el criostato con un material aislante acústico llamado COPOPEN.

3.3. El microscopio de efecto túnel (STM)

Sistema electrónico de control

Para que el STM funcione correctamente se necesita un sistema electrónico que suministre y controle tanto el voltaje de polarización entre punta y muestra, como las señales necesarias para deformar los piezos. En la figura 3.13 están representados de forma esquemática los componentes eléctricos básicos del equipo de control del STM.

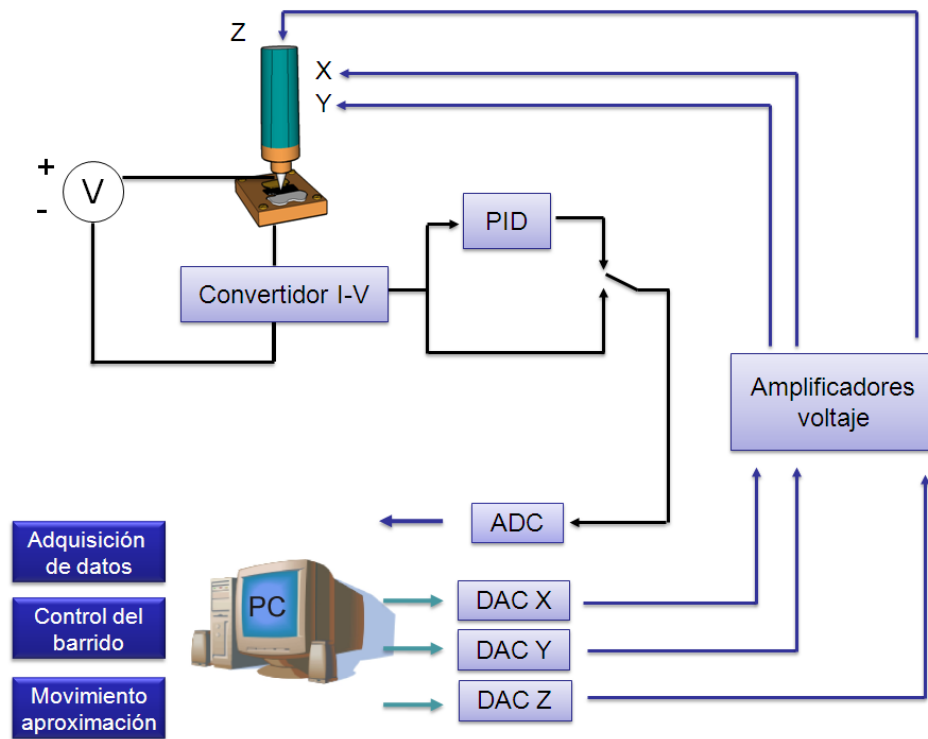


Figura 3.13: Esquema del sistema de control del STM

Tanto para la adquisición de datos como para la generación de las señales se instaló en un ordenador una tarjeta *Keithley KPCI-3108* capaz de generar señales (conversión de digital a analógico, DAC, del inglés Digital Analogic Converter) y de leerlas (conversión de analógico a digital, ADC, del inglés Analogic Digital Converter). Para generar el voltaje de polarización entre muestra y punta se utiliza un *DAC* de dicha tarjeta. Ahora bien, es necesario que dicho voltaje presente una alta estabilidad y muy bajo ruido eléctrico. Para tal fin se utiliza lo que denominamos *tarjeta BIAS*. Al pasar la señal del DAC por dicha tarjeta, el ruido disminuye considerablemente y además, ofrece la posibilidad de poder atenuar el valor de la señal.

Otro elemento muy importante es el convertidor de corriente-voltaje (convertidor I-V). La corriente túnel medida será del orden de unos pocos nanoAmperios, es decir,

es una señal muy pequeña que será fácilmente perturbable. Utilizando un convertidor I-V, se amplifica y se convierte la señal de corriente túnel a señal de voltaje para que el ordenador sea capaz de registrarla. El convertidor I-V utilizado permite un factor de conversión $10^4 - 10^9$ Voltios/Amperio. La señal convertida se manda al ordenador para que quede registrada y también a un osciloscopio para poder visualizarla en cualquier momento.

También se necesita un sistema que mantenga la distancia punta-muestra constante de manera que la corriente medida sea igual al valor de la corriente deseado. Esto se consigue mediante un sistema de realimentación, PID (Proporcional Integrador Diferenciador). Su modo de funcionamiento consiste en medir el valor de la corriente túnel, compararla con el valor de referencia y, si es mayor, retirar la punta aplicando voltaje al piezotubo hasta que el valor medido sea igual al especificado, o acercarla en caso contrario.

Por otro lado, es necesario aplicar voltaje a los diferentes piezos para conseguir los distintos movimientos anteriormente descritos. Las señales generadas por los DAC no son suficientes para conseguir las deformaciones necesarias de los piezos, así que se utilizan unos amplificadores de bajo ruido eléctrico capaces de amplificar la señal hasta 130 voltios.

En la figura (3.14) se muestra la disposición experimental de todos estos elementos así como otros dispositivos anteriormente mencionados.

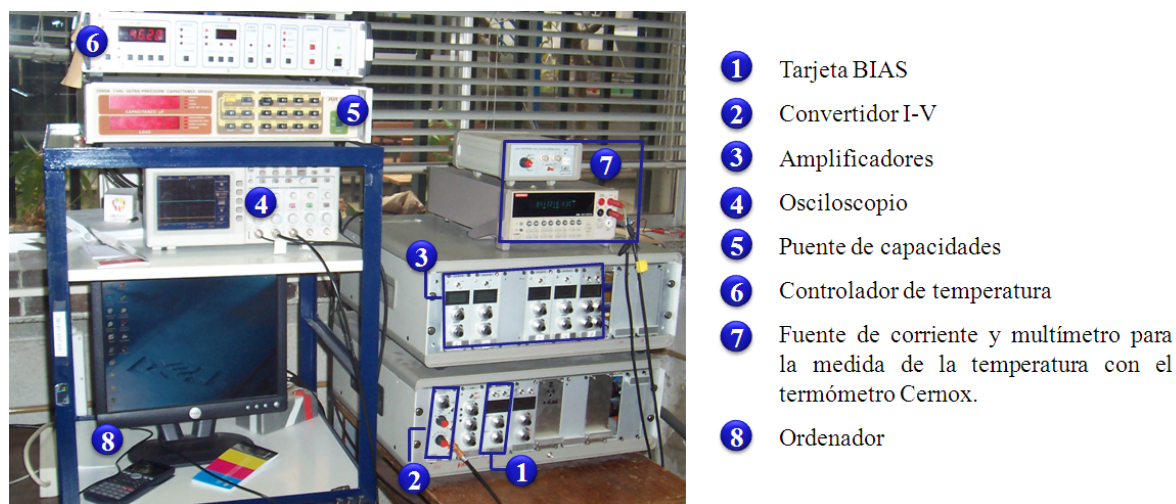


Figura 3.14: Esquema del montaje experimental

3.3. El microscopio de efecto túnel (STM)

Filtrado y acondicionamiento de señales

Para conseguir resultados experimentales con la máxima calidad posible es necesario un adecuado apantallado eléctrico tanto de las señales que llegan al STM como las que salen. Se ha tenido especial cuidado en separar las señales de voltajes amplificadas que llegarán a los piezos de la corriente túnel medida, para evitar así, una posible perturbación de ésta última. Por esta razón, se han dispuesto en el criostato dos conectores diferentes (figura 3.15) por donde irán cada una de estas señales.

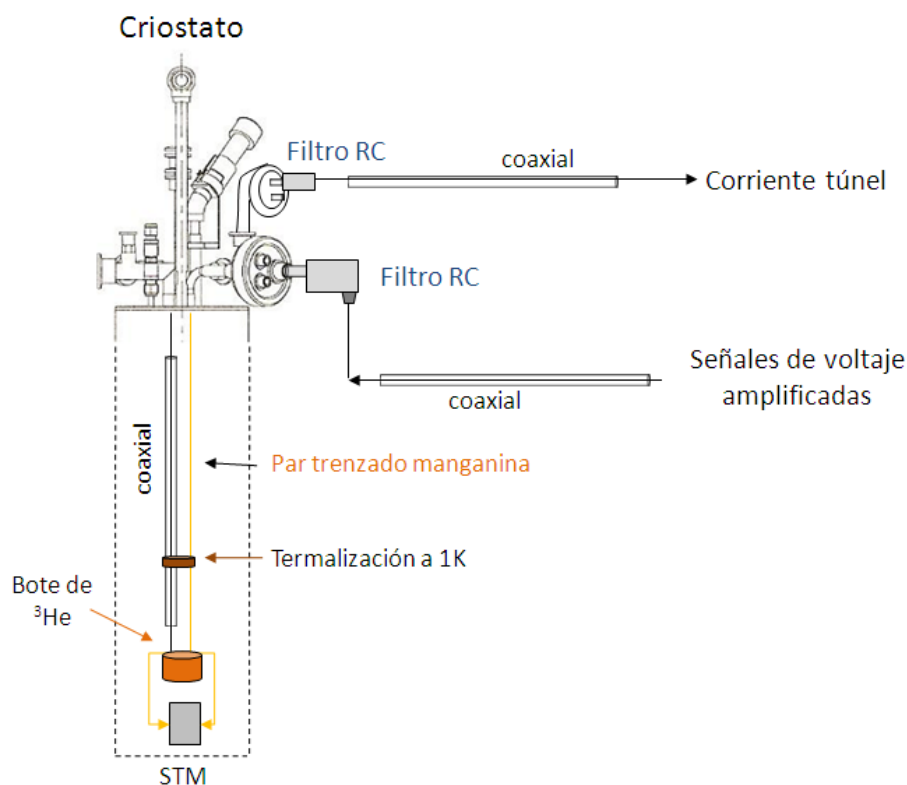


Figura 3.15: Esquema de la disposición de los diferentes filtros utilizados para el acondicionamiento de las señales.

En el exterior, fuera del criostato, tanto los voltajes amplificados como la corriente túnel se transmiten mediante cables coaxiales. Dichos cables están formados por un núcleo de hilo de cobre rodeado por un aislante, un apantallamiento o malla de metal trenzado y una cubierta externa. La malla se conecta eléctricamente a tierra para evitar tanto que se irradien señales fuera de ella como para que le lleguen al conductor posibles interferencias electromagnéticas.

Las señales de altos voltajes entran al criostato por un conector dotado de un filtro comercial RC pasa bajo. Este filtro es un circuito formado por una resistencia y un

condensador conectados en serie de manera que sólo se permite el paso de frecuencias por debajo de una cierta frecuencia llamada frecuencia de corte, eliminándose las frecuencias por encima de la misma. Ya en el interior del criostato, las señales de alto voltaje bajarán hasta las distintas partes del STM con hilos de manganina (diámetro 0,1 mm y una resistencia de $0.57\Omega/\text{cm}$.) trenzados a pares. Al trenzarlos, se reduce la interferencia eléctrica provocada por los cables cercanos, ya que la resistencia de los hilos, junto con su capacidad con respecto a tierra, harán de estos pares trenzados filtros RC para alta frecuencia. Usualmente estos hilos conductores pueden ser de cobre o de manganina, sin embargo, la manganina resulta ser mejor opción ya que, su conductividad térmica es menor que la del cobre, reduciéndose así el contacto térmico entre el exterior y la parte más fría del criostato y, además, su resistencia por unidad de longitud es mayor, lo que proporcionará un mayor filtrado.

Por otro lado, se tiene un conector al que irá la señal de la corriente túnel. El cableado en el interior del criostato en este segundo caso es distinto que el primero. Desde la parte superior del criostato hasta el bote de ^3He la corriente túnel baja por un cable coaxial modelo SS de *Lakeshore* (diámetro 1mm, resistencia $3\Omega/\text{cm}$) con malla de acero. Con esto se garantiza una protección muy eficaz, de forma que las señales de alto voltaje de los piezos no perturben la señal de corriente túnel. Sin embargo, desde el bote de ^3He hasta la punta del STM no se puede usar cable coaxial, ya que, debido a su rigidez, se producirían vibraciones que originarían ruido mecánico no deseado. En vez de eso, desde el bote de ^3He hasta la punta del STM, se usa un par trenzado de cobre, que, como se ha mencionado, también protegerá la señal. En este caso, se utiliza par trenzado de cobre en vez de manganina porque nos interesa utilizar el propio cable como contacto térmico.

Optimización de la medida de la corriente Josephson

En este punto, conviene resaltar que se ha prestado especial cuidado en acondicionar y optimizar la medida de la corriente Josephson. Como se ha discutido previamente, entre dos superconductores es posible la existencia de túnel de pares de Cooper a voltaje nulo. Estamos interesados en realizar la medida de la corriente Josephson pero hay que tener en cuenta que, el voltaje de polarización que se aplica, posee una resolución de $15\mu\text{V}$, por lo tanto, si se desea medir una corriente que aparece a voltaje cero, la propia resolución de la fuente de voltaje podría introducir ruido que enmascararía la medida. Para evitar este efecto y conseguir registrar la corriente Josephson se han utilizado resistencias, R . Estas resistencias se colocan en serie en el

3.3. El microscopio de efecto túnel (STM)

conector por donde circula la corriente túnel medida. El hecho de tener un valor de resistencia en serie hace que la curva de corriente frente a voltaje se *incline* (ver figura 3.16), de forma que, la señal debida a la corriente Josephson se extiende hasta un voltaje finito que somos capaces de muestrear. La curva de corriente frente a voltaje real en la unión túnel se recupera mediante la corrección del voltaje de polarización, de forma que, el voltaje en la unión V_J será $V_J = V_0 - IR$, donde V_0 es el voltaje aplicado por la fuente. Hay que tener cuidado con los valores de resistencia elegidos para los filtros, ya que, si dicho valor es mucho mayor que el valor de la resistencia túnel, R_N , toda la caída de potencial se producirá en la resistencia del filtro y apenas habrá caída de potencial en la unión.

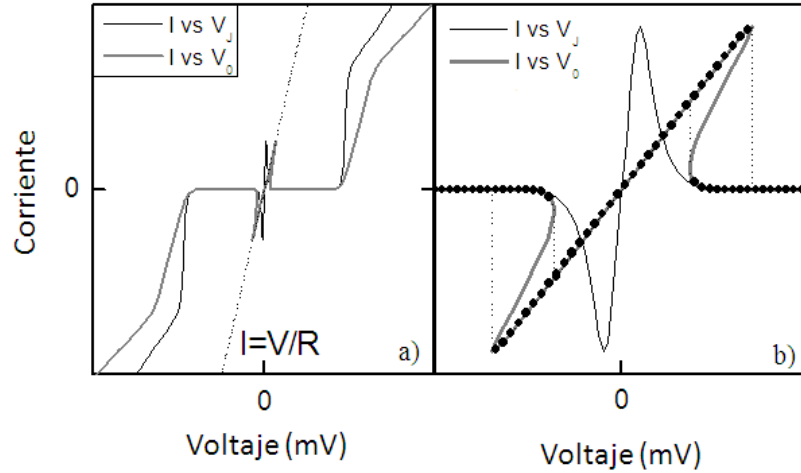


Figura 3.16: a) Curva $I - V_J$ y curva $I - V_0$ b) Zoom de las anteriores en la región de voltaje nulo. Puede apreciarse cómo el poner una resistencia en serie permite muestrear el pico Josephson con un mayor número de puntos al aplicar el voltaje. En este caso, la resistencia en serie tenía un valor de $R = 50K\Omega$

Con todos estos cuidados técnicos, el montaje consigue aislar el experimento de las radiofrecuencias no deseadas y, por lo tanto, reducir considerablemente el ruido eléctrico en las señales aplicadas y medidas.

3.3.3. Modos de operación del STM

Recordando la expresión de la corriente túnel:

$$I(V) \propto \int_{-\infty}^{\infty} |T(E, V, k, d)|^2 N_1(E - eV) N_2(E) [f(e - eV, T) - f(E, T)] dE$$

se pueden describir los distintos modos de operación del STM.

Imágenes de topografía a corriente constante y altura constante

Si lo que se desea es obtener una imagen de topografía de una muestra dada, se pueden utilizar dos modos distintos de operación del STM: corriente constante y altura constante. En ambos casos, se aplica un voltaje de polarización fijo entre punta y muestra.

En las imágenes de topografía a corriente constante, se especifica un valor deseado de corriente túnel. La punta comienza a explorar la superficie de la muestra. Debido a la rugosidad de la superficie, la distancia entre la punta y la muestra variará y con ello el valor de la corriente túnel, por lo que para poder mantener la corriente deseada, el circuito de realimentación deberá corregir estas diferencias aplicando el correspondiente voltaje al piezo Z para acercar o alejar la punta de la muestra según convenga. Los desplazamientos verticales que ha tenido que realizar el piezo Z quedan registrados y dan lugar a la imagen de topografía. En este tipo de imágenes es muy importante cómo responde el sistema de realimentación. El tipo de respuesta vendrá dada por los valores del proporcional, integrador y diferenciador (PID). El valor del integrador determinará la velocidad a la que el sistema reacciona a las desviaciones y el proporcional determinará cómo de fuerte reacciona a las mismas. Si los parámetros no son los idóneos, la respuesta puede no ser lo suficientemente rápida con lo que la punta no conseguiría seguir la topografía y terminaría estrellándose contra la muestra.

En las imágenes de altura constante se especifica un valor de referencia para la corriente túnel que, junto con el voltaje de polarización aplicado, determinarán la distancia entre punta y muestra. La punta comienza a desplazarse sobre la superficie de la muestra. A diferencia del modo anterior, se desconecta el sistema de realimentación de forma que, las variaciones en la rugosidad de la muestra se traducen en variaciones del valor de la corriente túnel. Se registran los valores de la corriente túnel y se obtiene la correspondiente imagen de topografía. La limitación fundamental de este modo es que ha de realizarse sobre zonas de la superficie muy planas, ya que si la rugosidad es muy grande (mayor que la distancia entre punta y muestra) la punta podría estrellarse contra la superficie.

En la figura 3.17 se muestra una representación de los dos modos de operación del STM

3.3. El microscopio de efecto túnel (STM)

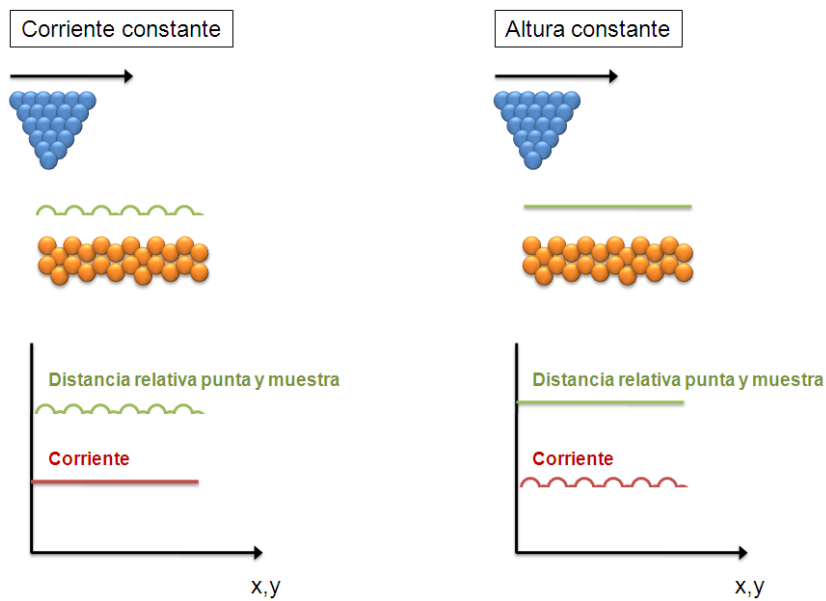


Figura 3.17: Modos de operación del STM. En el modo a corriente constante la corriente túnel se mantiene constante a medida que la punta barre la superficie de la muestra. Mediante el piezo z se aleja o retira la punta para que así sea, se registran las variaciones relativas de la distancia entre punta y muestra para formar la imagen de topografía. En el modo de altura constante se registra el valor de la corriente túnel a medida que la punta barre la superficie a altura constante.

Medida de la corriente en función del voltaje aplicado: curvas IV

Como ya se ha señalado previamente, partir de las curvas IV se pueden obtener las correspondientes densidades de estados. Para su adquisición, se desconecta el circuito de realimentación y se aplica una rampa de potencial. Se recoge el valor de la corriente túnel entre dichos valores de potencial. Cabe señalar que la rampa de potencial se aplica de forma que se tendrá una curva de ida en la que el potencial va de uno de los extremos del potencial al otro, y otra curva de vuelta en la que el potencial variará en sentido inverso. Las curvas de ida y de vuelta han de coincidir en su forma para garantizar una buena calidad espectroscópica.

Medida de la corriente en función de la distancia: curvas IZ

Al medir una curva IZ se estudia la variación de la corriente túnel con la distancia entre la punta y la muestra manteniendo el potencial aplicado constante. Para su adquisición se desconecta el sistema de realimentación y se aplica una rampa de voltaje al piezo Z, lo que provocará que éste se mueva una determinada distancia. Normalmente, la rampa se aplicará de forma que se tendrá una curva de ida y otra de vuelta. En el siguiente capítulo se explicará la peculiar forma de estas curvas y se mostrará la

importancia de las mismas a la hora de fabricar las puntas usadas en el STM.

Espectroscopía túnel de barrido

Como ya se ha mencionado, una de las cualidades del STM es poder resolver espacialmente la estructura electrónica local de la superficie de la muestra incluso con resolución atómica. Esto se puede conseguir realizando imágenes espectroscópicas.

Esta técnica de adquisición de imágenes espectroscópicas (STS de las siglas en inglés Scanning Tunneling Spectroscopy) fue desarrollada por primera vez por R.J.Hamers et al.[42]. El resultado final es un conjunto de imágenes de corriente túnel realizadas cada una a un voltaje de polarización distinto y la imagen de topografía correspondiente. Se pueden usar directamente estas curvas IV o bien derivarlas numéricamente obteniendo así las correspondientes curvas de conductancia, es lo que se denomina *mapas de conductancia*.

Precisamente, mediante este tipo de medidas, se puede visualizar la red de vórtices en un superconductor, figura 3.18.

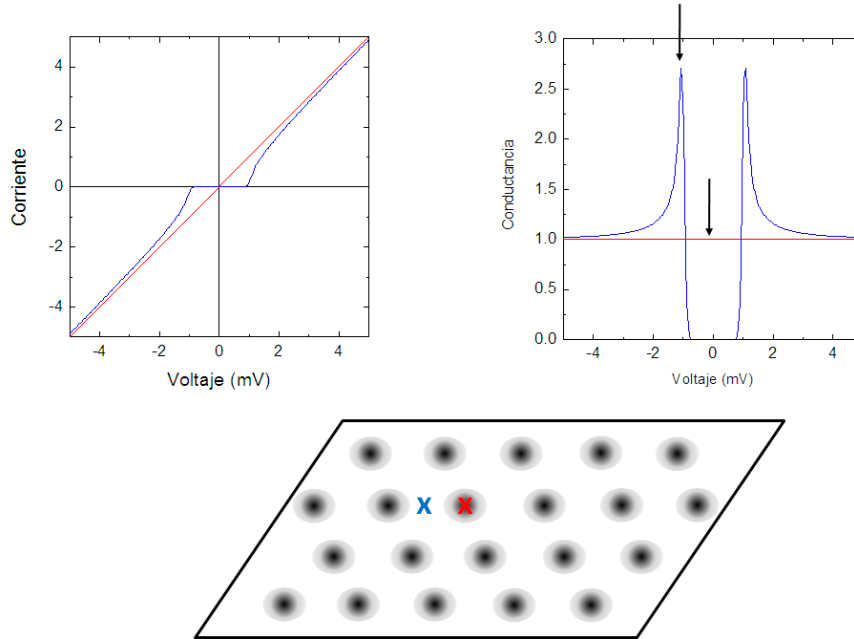


Figura 3.18: Medidas simultáneas de topografía y espectroscopía túnel. En cada punto de la imagen se toma una curva espectroscópica para elaborar así los correspondientes mapas espectroscópicos. Se muestra la aplicación de este tipo de medidas para la visualización de la red de vórtices en superconductores. En el interior del vórtice la densidad de estados se corresponderá con la de un metal normal, mientras que lejos del vórtice será la característica de un superconductor. Las diferencias entre ambas permiten observar contraste en los mapas de conductancia.

3.4. Metodología de los experimentos

Varias técnicas como la decoración con partículas magnéticas y la microscopía Lorentz que detectan las variaciones del valor del campo magnético, permiten también la observación de la red de vórtices. Dentro del vórtice el valor del campo magnético es máximo, por el contrario, fuera del vórtice el campo magnético es nulo. Sin embargo, estas técnicas presentan la limitación de la resolución espacial alcanzada (del orden de las décimas de micra). Mediante la espectroscopía túnel de barrido, lo que se detecta son las variaciones en la densidad de estados electrónicos (DOS). En el interior del vórtice, la DOS se corresponde con una densidad de estados de un metal normal. Por el contrario, fuera del vórtice, el material es superconductor y presenta una DOS superconductora. Mediante un software de análisis desarrollado en el LBTUAM, se extrae el valor de la conductancia a un voltaje dado, se asignan colores a los diferentes valores de la conductancia y se obtiene así un mapa de conductancia para ese valor de voltaje. Como puede apreciarse en la figura 3.18, para energías menores que el gap, el valor de la conductancia es mayor en el vórtice que fuera, mientras que a energías mayores ocurre lo contrario. La ventaja del uso de la espectroscopía túnel para obtener la red de vórtices es que la resolución espacial es muy grande pudiéndose detectar cambios locales de la DOS incluso con resolución atómica.

3.4. Metodología de los experimentos

En la realización de todos los experimentos que constituyen este trabajo de tesis se han llevado a cabo numerosas medidas, tanto de espectroscopía como de topografía, bajo determinadas condiciones de temperatura y campo magnético. En todas ellas, se ha realizado una cuidadosa preparación previa de las muestras a fin de garantizar que la superficie de las mismas se encontrara libre de óxidos en el momento de estudio. Pero, sin lugar a dudas, uno de los puntos clave en estas medidas ha sido la preparación y caracterización de las puntas superconductoras de plomo.

A continuación se describirá de qué forma se ha preparado la superficie de los diversos materiales que se han estudiado, se detallará el método de fabricación de las puntas superconductoras empleado y el procedimiento seguido en la realización de los experimentos.

3.4.1. Preparación de las muestras

En todos los experimentos realizados, además de la muestra del material concreto que se deseaba estudiar (NbSe_2 , ErRh_4B_4), se montaban siempre en el porta-muestras

una muestra de oro y una muestra de plomo. La muestra de plomo resulta necesaria para la fabricación de la punta superconductora y, la muestra de oro, metal normal bastante resistente a la corrosión, se utiliza para poder comprobar, en cualquier momento, la densidad de estados de la punta.

Los procedimientos seguidos para la preparación de la superficie de las diversas muestras son los siguientes:

- Au: Utilizando un zafiro de superficie pulida y una prensa se comprime una bolita de Au de 1mm de radio, 99.999 % de pureza, suministrada por *Goodfellow*. De esta forma, se obtiene una muestra de varios milímetros de diámetro con una superficie plana. Se sumerge la muestra en un baño de acetona y en ultrasonidos para retirar cualquier posible impureza. Por último, se seca con helio gas.

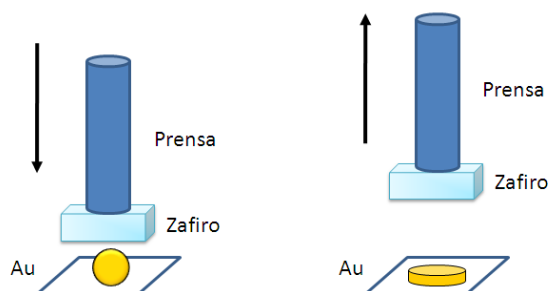


Figura 3.19: Preparación de la muestra de oro. Al presionar una bolita de Au de 1mm de radio con un zafiro conseguimos una muestra de varios milímetros de diámetro con una superficie plana.

- Pb: La muestra se prepara a partir de una barra de plomo de 40mm de diámetro, con una pureza del 99.999 % y suministrada también por *Goodfellow*. Se corta una rebanada de varios milímetros de espesor de dicha barra y con un zafiro se comprime obteniéndose una muestra plana de aproximadamente 1mm de espesor. El zafiro utilizado es diferente que el empleado para el oro para evitar así una posible contaminación. El plomo es un material que se oxida fácilmente con el aire húmedo, así que, es muy importante que el tiempo que transcurre desde la preparación de la muestra hasta que todo el microscopio se encuentra dentro del criostato en vacío y listo para enfriarse sea el mínimo posible.
- NbSe₂: El diseleniuro de niobio es un material metálico perteneciente a la familia de los dicalcogenuros de metales de transición. La estructura cristalina de este metal, como se describirá en el capítulo 5, posee un carácter pronunciadamente bidimensional. Gracias a esta característica, es posible la obtención de grandes

3.4. Metodología de los experimentos

superficies planas, limpias e inertes, ideales para el estudio con microscopio túnel de barrido. Simplemente con celo se puede exfoliar con suma facilidad la superficie de la muestra.

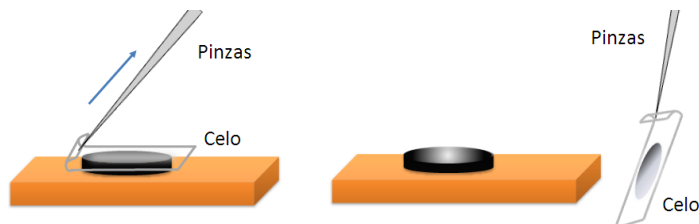


Figura 3.20: Preparación de la muestra de NbSe₂. Se fija sobre su superficie un trocito de celo. Utilizando unas pinzas se retira la capa de celo. El resultado es una superficie lisa y brillante.

- ErRh₄B₄: Tuvimos el privilegio de poder disponer del monocristal más grande y de mayor calidad de dicho material que existe en el mundo que fue sintetizado por Dave Hinks en *Argonne National Laboratories*, (Chicago, EEUU). Una vez que se montaba la muestra en el porta-muestras, se caracterizaba con rayos X y se determinaba la dirección cristalográfica en la que se encontraba orientada. Se realizaron medidas en las dos direcciones cristalográficas principales.

Aparte de las medidas tomadas para conocer la orientación, en cada experimento, se limpiaba la superficie del material con agua destilada y se secaba con helio gas.

La forma de fijar las muestras al porta-muestras no es trivial. Es necesario utilizar un epoxy conductor, *pintura de plata*, resistente a bajas temperaturas, que sea capaz de fijar las muestras al porta-muestras y ponerlas en contacto eléctrico con él.

3.4.2. Fabricación de puntas superconductoras

La fabricación de las puntas constituye, como se ha avanzado, un paso previo muy importante que se ha realizado en todos los experimentos llevados a cabo para la elaboración de este trabajo de tesis. Una punta afilada cuyo extremo fuese un único átomo resultaría idónea para poder investigar a escala local cualquier material. Los métodos electroquímicos utilizados normalmente para afilar las puntas del STM no resultan adecuados ya que se puede producir la contaminación de la propia punta. Sin embargo, en el LBTUAM, se ha desarrollado un método para preparar, *in situ* y a bajas temperaturas, puntas superconductoras de calidad adecuada que permanezcan estables y libres de contaminación

El primer paso para la fabricación de las puntas se lleva a cabo antes de enfriar el sistema. Se fija un trocito de plomo (el mismo que se utilizar para la fabricación de la muestra) a modo de punta (de tamaño aproximado de 0.5 cm) en el porta puntas (figura 3.6). Utilizando unas tijeras, previamente limpiadas con acetona, se realizan cortes de forma piramidal para remover la posible capa de óxido y así la punta quede macroscópicamente afilada.

El paso fundamental en el afilado de las puntas se realizará en condiciones de alto vacío y a bajas temperaturas (0.3K). Para poder realizar este paso es necesario, como ya se ha mencionado, montar en el porta-muestras una muestra limpia del mismo material del que esté hecho la punta. Se enfría el sistema hasta 0.3K, se sitúa la punta de plomo sobre la muestra del mismo material y se procede a realizar indentaciones de la punta sobre la muestra de forma controlada. Debido a la presión de la punta sobre la muestra, ambos electrodos se deforman plásticamente y quedan unidos por fuerzas de cohesión dando lugar a la formación de un cuello conector de una determinada sección. Se aleja la punta de la muestra y el cuello se alarga plásticamente. Como resultado de este proceso, el cuello se rompe dando lugar a dos estructuras con forma de cono de tamaño nanoscópico, cuyo extremo estará afilado hasta escala atómica (ver figura 3.21). Debido a la reducida movilidad de los átomos a muy bajas temperaturas las nanoestructuras no cambiarán su forma con el tiempo, con lo que la punta superconductora presentará gran estabilidad.

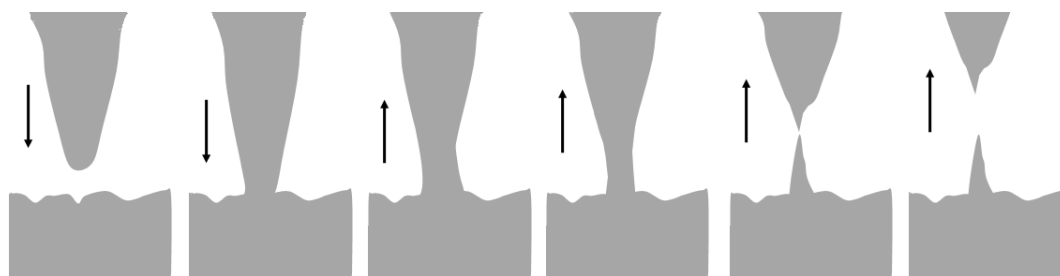


Figura 3.21: Proceso de fabricación de la punta superconductora. La punta y la muestra se encuentran separadas. Comienzan a acercarse hasta que se llega al contacto. Ambos electrodos se deforman plásticamente dando lugar a la formación de un cuello conector. Al retirar la punta de la muestra dicho cuello se rompe y la punta quedará afilada.

Este proceso se puede realizar las veces que sean necesarias, de forma que, durante un experimento en el que se esté investigando otra muestra, se puede volver a la muestra de plomo y garantizar, en todo momento, una punta limpia y afilada.

En el capítulo siguiente se estudiará con detenimiento la punta superconductora, se darán más detalles sobre el proceso de fabricación y se mostrará cómo se puede tener

3.4. Metodología de los experimentos

la seguridad de que la punta efectivamente se encuentra afilada hasta escala atómica.

3.4.3. Procedimiento de medida

En todas las medidas experimentales realizadas se ha seguido el siguiente procedimiento:

1. Con el sistema a una temperatura de 0.3K, se sitúa la punta sobre la muestra de Pb. Se procede a la fabricación de la punta realizando las correspondientes indentaciones. Durante este proceso se toman curvas IZ e IV que, como se describirá en el siguiente capítulo, permitirán determinar si la punta está afilada hasta escala atómica.
2. Cuando se tiene dicha certeza, se caracteriza la punta superconductora bajo campo magnético. Esto es muy importante ya que, como se desea realizar medidas bajo campo magnético, resulta necesario conocer la densidad de estados de la punta para cualquier valor de campo magnético. Para esta caracterización se registran curvas IV para distintos valores de campo magnético tanto sobre la muestra de Pb como sobre la de Au.
3. Una vez que se ha fabricado y caracterizado la punta superconductora se desplaza el porta-muestras hasta que la punta se sitúe sobre el material a estudiar (NbSe_2 , ErRh_4B_4). Se realizan varias imágenes de topografía de distintos tamaños para explorar la superficie de la muestra y se procede a realizar medidas espectroscópicas en las condiciones que interesen.

Punta superconductora y confinamiento magnético nanoscópico del condensado

4.1. Introducción

La fabricación de la punta superconductora, *in situ* y a bajas temperaturas, constituye el punto de partida de cada uno de nuestros experimentos. Queremos disponer de puntas afiladas hasta tamaño atómico para poder investigar con ellas otros materiales hasta dichas escalas, así que, resulta de crucial importancia, tener la seguridad de que la región apical de la punta esté formado por un sólo átomo que tengas las características superconductoras deseadas. En este capítulo se describirá de qué forma se puede tener la certeza de que así sea.

El material superconductor elegido para la fabricación de las puntas superconductoras fue el plomo. Dicho material, posee una temperatura crítica de 7.2K, idónea para el rango de temperaturas de interés para los materiales estudiados. Es un material muy blando, propiedad que resulta necesaria para llevar a cabo la fabricación de puntas afiladas. Además, es un superconductor de acoplamiento fuerte, por lo que su densidad de estados reflejará tal efecto.

Una vez que se ha afilado la punta de forma que su ápice sea un único átomo, es necesario comprobar que, efectivamente, la densidad de estados de la punta tiene la densidad de estados esperada para el plomo.

Por último, dado que nuestro interés se centra en el estudio del estado superconductor bajo campo magnético, es necesaria una caracterización de la punta superconductora en función del campo magnético, es decir, queremos saber de qué forma se ve afectada su densidad de estados ante la presencia de un campo magnético aplicado.

Ahora bien, debido al propio proceso de fabricación de la punta, las dimensiones del extremo de la misma serán del orden de las longitudes relevantes en superconductividad, la longitud de coherencia y la longitud de penetración del campo magnético. Esto convierte a la punta superconductora en un fascinante sistema nanoscópico donde estudiar el condensado superconductor bajo campo magnético.

4.2. Obtención de una punta superconductora de plomo atómicamente afilada.

Como ya se avanzó en el capítulo anterior, el afilado de las puntas superconductores se realiza a bajas temperaturas efectuando sucesivas indentaciones de manera controlada de la punta de plomo contra una muestra del mismo material. Como resultado de dicho proceso se obtienen dos estructuras de tamaño nanoscópico (figura 4.1). Es necesario garantizar que el proceso de afilado se ha realizado correctamente y, lo que resulta más importante, asegurar que el extremo último de la punta es un único átomo, consiguiéndose así una resolución espacial del STM hasta escala atómica.

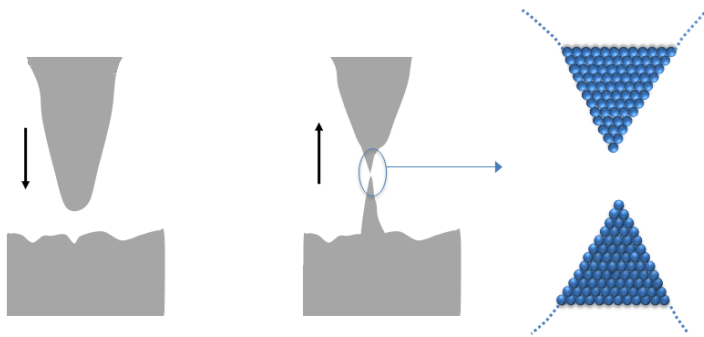


Figura 4.1: Proceso de fabricación de la punta del STM. Realizando sucesivas indentaciones de la punta sobre la muestra se obtienen dos estructuras de tamaño nanoscópico. Para conseguir resolución espacial hasta escala atómica es necesario que el extremo último de la punta sea un único átomo.

Las propiedades físicas y químicas de la materia tienen longitudes características asociadas y, si tomamos de un objeto macroscópico una porción de dimensiones menores que estas longitudes características, sus propiedades pueden ser muy diferentes de las del objeto de partida. Así por ejemplo, en los metales, el transporte eléctrico varía según se reducen sus dimensiones. A escala macroscópica, la resistencia eléctrica viene determinada por la sección, la longitud y la conductividad. Sin embargo, cuando el radio de un contacto eléctrico es pequeño comparado con el camino libre medio de los electrones, éstos se aceleran debido al campo eléctrico producido por el voltaje aplicado

4.2. Punta superconductora de plomo atómicamente afilada

y se inyectan de un electrodo al otro pasando a través del contacto. Se dice entonces que el transporte es *balístico*.

Usando un tratamiento semiclásico, Y.V. Sharvin [43] demostró que la conductancia de un contacto es independiente de cualquier propiedad de un material y que únicamente está determinado por la geometría del contacto y por la densidad electrónica, dependiendo linealmente con el área del contacto. De esta forma, propuso la siguiente expresión para la conductancia, G_s :

$$G_s = \frac{2e^2}{h} \frac{k_F^2 a^2}{4} \quad (4.1)$$

donde a es el radio del contacto y k_F el vector de onda de Fermi.

Un completo tratamiento cuántico [44] mostró que la conductancia no depende linealmente con el área del contacto, sino que presenta oscilaciones debidas a efectos de interferencias cuánticas. Si el tamaño del contacto es del orden la longitud de onda de Fermi, λ_F , estas oscilaciones toman la forma de una estructura de escalones con pasos igual a un número entero de veces el cuanto de conductancia $G_0 = 2e^2/h = 77.48 M\Omega^{-1}$ lo que equivale a un resistencia $R_0 = 12.9 k\Omega$.

A la vista de lo discutido anteriormente, parece lógico pensar que, si nuestra punta estuviese afilada de forma que su sección transversal fuese lo suficientemente pequeña, se debería de observar un comportamiento peculiar en la conductancia. Para averiguarlo, se aplica voltaje constante, V , entre punta y muestra y se mide la corriente, I , en función del desplazamiento del piezo (figura 4.2).

Se comienza en una situación en la que punta y muestra están bastante separadas (resistencias de la unión, R_N , de varios $k\Omega$). En tal situación, comenzamos a registrar la corriente en función del desplazamiento del piezo y observamos que, como ya se señaló en capítulos anteriores, la corriente túnel varía exponencialmente con la distancia entre punta y muestra de forma que, a partir de las medidas, podemos obtener la función de trabajo correspondiente, que resulta tener un valor en torno a 4 eV. Si se sigue acercando la punta a la muestra se tiene que, de repente, aparece un salto brusco en la corriente, obteniéndose que, el valor de conductancia al que aparece dicho salto es aproximadamente G_0 . Si se continúan acercando punta y muestra, se observan sucesivos saltos en la conductancia.

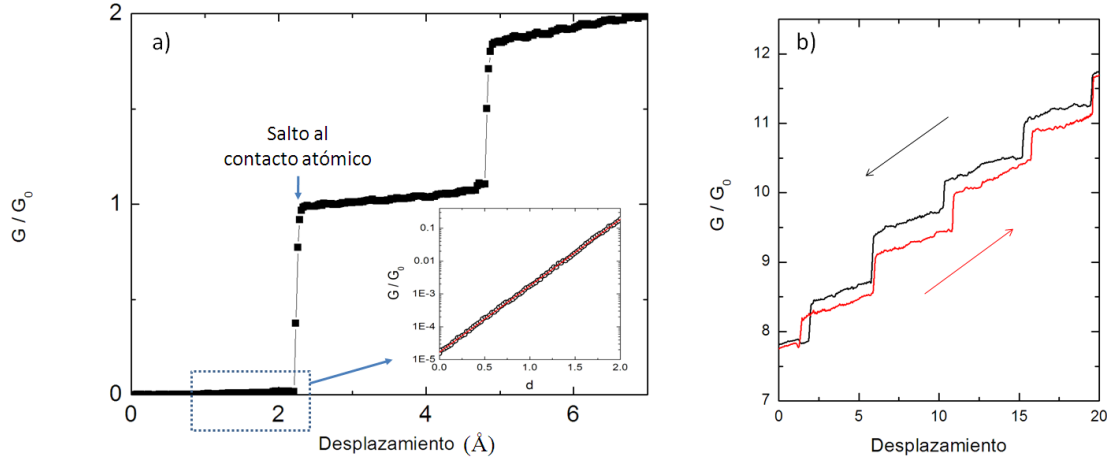


Figura 4.2: Curvas IZ para punta y muestra de plomo medidas a 0.3K. a) Puede observarse claramente el primer contacto atómico. Se muestra un zoom en la zona previa al contacto en la que se observa la dependencia exponencial de la corriente túnel con la distancia entre punta y muestra. Dicha gráfica se muestra en escala logarítmica, de forma que a partir del valor de pendiente podemos obtener la función de trabajo correspondiente, que resulta ser de aproximadamente 4eV. b) Sucesivos saltos a conductancias mayores. La curva negra se corresponde con la curva IZ medida mientras se presionaba la punta contra la muestra y la roja mientras se retiraba, la histéresis presente se debe a las deformaciones elásticas y plásticas que experimenta el cuello conector.

De todo lo anterior se extraen varias conclusiones. Por una parte, el hecho de que el valor de la función de trabajo obtenido sea de varios eV, pone de manifiesto que el ápice de la punta estará libre de óxidos. Además, dado que el primer salto observado en la corriente ocurre a un valor de conductancia alrededor de G_0 , podemos concluir que el contacto entre punta y muestra se ha producido con un único átomo. Los sucesivos escalones en la corriente a conductancias mayores muestran que la punta posee una geometría afilada, de forma que cada salto se corresponde con un átomo más que toca para formar el contacto. Puede observarse que los saltos en la conductancia se producen cada vez que el piezo se desplaza aproximadamente 5 Å, que se corresponde con el parámetro de red del plomo (4.95 Å). Se han registrado las curva IZ correspondiente mientras se presionaba la punta contra la muestra (en negro) y mientras se retiraba (en rojo). La histéresis observada entre ambas curvas es debida a las deformaciones elásticas y plásticas que experimenta el cuello conector.

Después de realizar el proceso de preparación de la punta se dispone de una punta afilada. Si se toma una imagen de topografía en la zona donde se ha realizado dicho proceso, es posible observar la estructura nanoscópica que se ha formado en la muestra como resultado de la ruptura del cuello conector, figura 4.3.

4.2. Punta superconductora de plomo atómicamente afilada

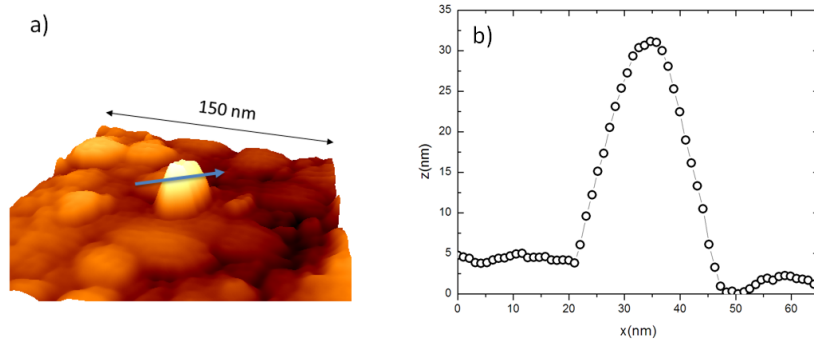


Figura 4.3: a) Imagen de topografía tomada en la zona donde se fabricó la punta, se puede ver la nanoestructura resultante. b) Perfil a lo largo de la nanoestructura, donde se puede apreciar que la altura de la misma es de varias decenas de nanómetros.

Por otra parte, si el extremo último de la punta está formado por un sólo átomo será posible obtener una resolución espacial hasta escala atómica. De esta forma, si se realizan imágenes de topografía en la muestra de plomo, podemos comprobar que se obtiene fácilmente resolución atómica (figura 4.4).

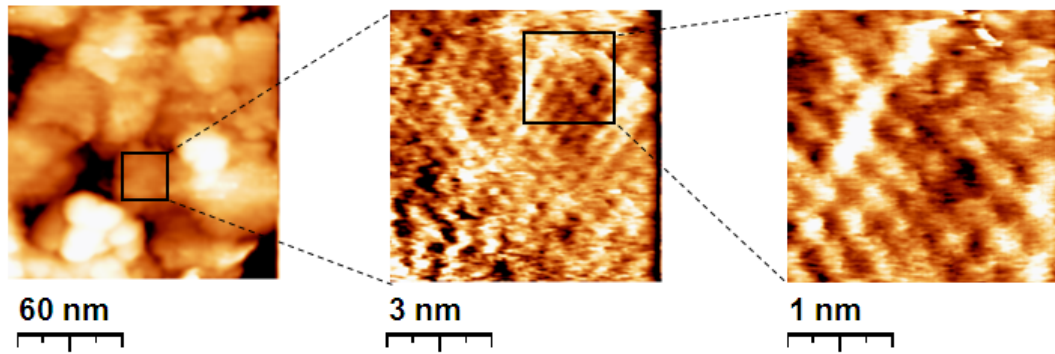


Figura 4.4: Imágenes de topografía del Pb tomadas a 0.3K. Comienza a explorarse un área de varias decenas de nanómetros. Al realizar imágenes de menor tamaño se obtiene fácilmente resolución atómica.

Hasta ahora se ha presentado el procedimiento seguido para preparar las puntas y cómo a partir de las medidas de las curvas IZ podemos comprobar que el extremo último es un único átomo y que la punta posee una estructura geométricamente afilada. Ahora bien, ¿cómo podemos comprobar que el ápice de la punta es un átomo de plomo?

El plomo es un superconductor de acoplamiento fuerte cuya temperatura crítica es $T_c = 7.2\text{K}$. Ya en las primeras medidas de túnel realizadas en este superconductor [45, 46, 47], se encontró que el valor del gap no era constante en toda la superficie de Fermi, es decir, tenía una cierta anisotropía.

A una temperatura de 0.3K, después de afilar la punta, y en una zona de la muestra

Capítulo 4. Punta superconductora y confinamiento magnético nanoscópico

de plomo donde hemos comprobado la resolución espacial atómica, se miden curvas IV en régimen túnel (valores R_N a partir de $1M\Omega$). Se derivan numéricamente dichas curvas y se obtienen las correspondientes curvas de conductancia frente a voltaje. En este caso, al tratarse de dos superconductores iguales, se tiene que, la corriente túnel, es estrictamente nula hasta que el voltaje aplicado, V , es $V = 2\Delta/e$.

A partir de las medidas experimentales, y teniendo en cuenta el ruido introducido por la fuente de voltaje ($10\mu V$) obtenemos una densidad de estados, tanto para la muestra como para la punta de plomo, que se corresponde con una densidad de estados BCS con una distribución gaussina de gaps centrada en $\Delta = 1.35$ meV y con una cierta anchura $\delta = 30 \mu eV$, 4.5. El valor del gap obtenido se corresponde con el esperado para el plomo y, la presencia de la distribución de gaps, es consecuencia de la anisotropía anteriormente mencionada.

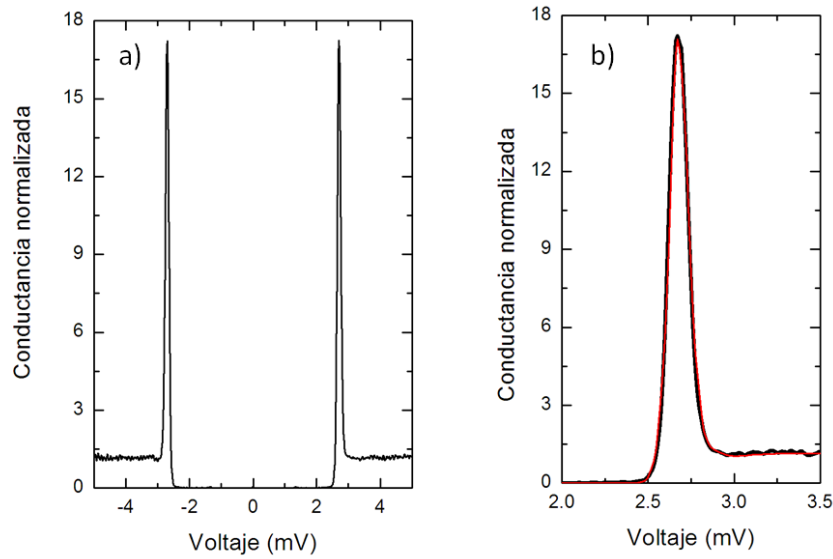


Figura 4.5: a) Curva de conductancia túnel obtenida a 0.3K con punta y muestra de plomo ($R_N = 1M\Omega$). b) Zoom en la región del borde el gap. Se muestra la curva de conductancia teórica (rojo) calculada utilizando la teoría BCS con una distribución de gaps centrada en 1.35 meV y con una anchura de $30 \mu eV$ y la curva experimental (negro).

Esta densidad de estados se obtiene con suma reproducibilidad, de forma que, si se realiza una imagen de topografía y en dicha imagen se toman curvas IV en distintas zonas de la imagen, las curvas medidas son exactamente las mismas (figura 4.6)

4.2. Punta superconductora de plomo atómicamente afilada

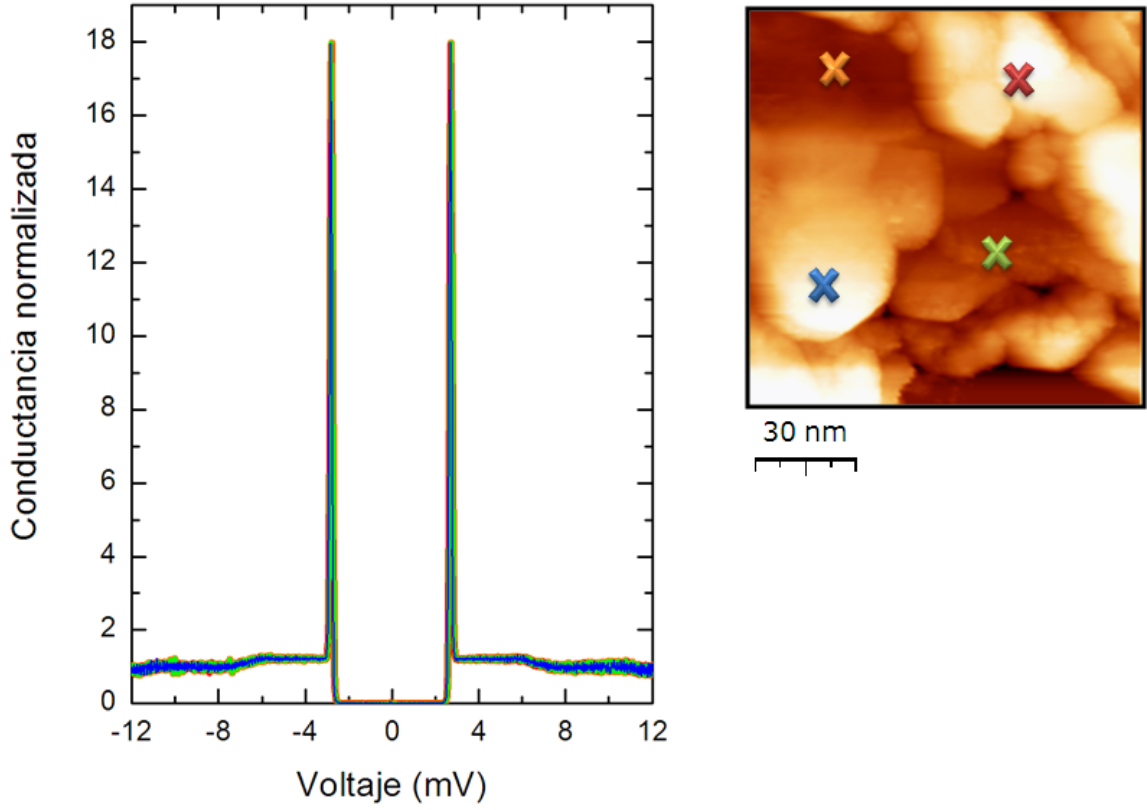


Figura 4.6: Curvas de conductancia correspondientes a punta y muestra de plomo medidas a 0.3K en distintos puntos de la imagen de topografía mostrada. Puede observarse claramente que las curvas medidas son iguales.

Por otra parte, teniendo en cuenta que el plomo es un superconductor de acoplamiento fuerte, debería de ser posible observar en las curvas de conductancia las características debidas a los modos de los fonones. Tal y como se indicó en el capítulo 2, de acuerdo con las propiedades bien conocidas de los superconductores de acoplamiento fuerte [30, 48] un pico en el espectro de fonones proporciona un pico en la derivada de la conductancia respecto al voltaje, localizado a $\Delta + \omega_f$, siendo ω_f la energía correspondiente a los modos del fonón.

Como puede observarse en la figura 4.7, a partir de las curvas IV medidas, se obtienen dos picos en la derivada de la conductancia respecto al voltaje a unas energías de $\omega_1 = 4.4$ meV y $\omega_2 = 8.5$ meV, que se corresponden perfectamente con los valores obtenidos mediante uniones planas [29]. Por lo tanto, a partir de las medidas espectroscópicas en régimen túnel hemos comprobado que la densidad de estados obtenida para la punta se corresponde con la esperada para el plomo.

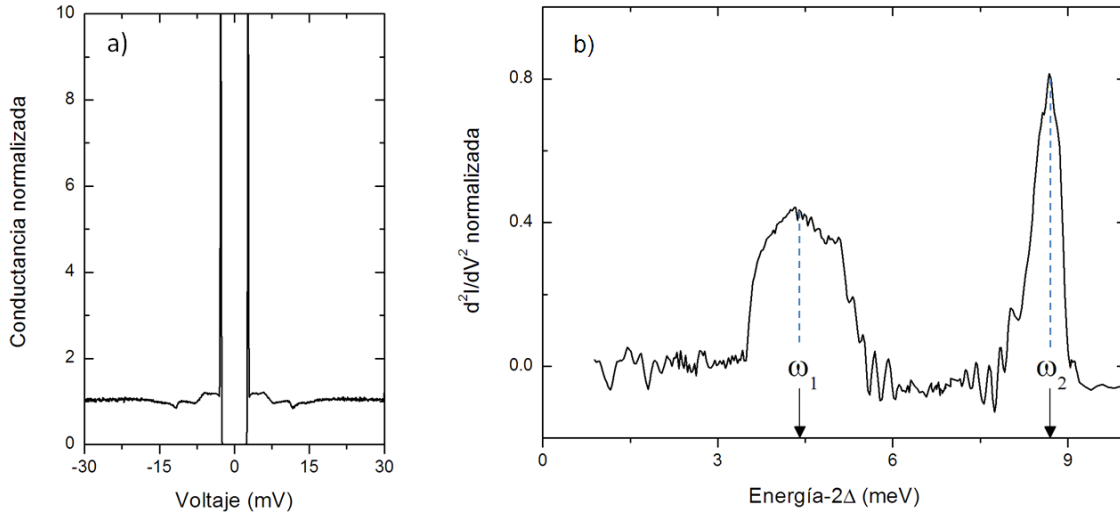


Figura 4.7: a) Curva de conductancia túnel Pb-Pb obtenida a 0.3K ($R_N = 1M\Omega$). b) Derivada de la curva mostrada en a) respecto al voltaje. Pueden observarse fácilmente los picos del espectro de fonones y sus energías correspondientes.

Además de las consideraciones señaladas anteriormente, podemos comprobar que el extremo último de la punta es un único átomo de plomo a partir del análisis de la curva IV que se obtiene cuando se produce el primer contacto atómico. Para ello, mientras se aproxima la punta a la muestra para realizar la correspondiente curva IZ, se van registrando curvas IV a diversos valores de distancia entre punta y muestra. Al ir acercándose, disminuye la resistencia entre ambas y comienzan a observarse las correspondientes reflexiones de Andreev (figura 4.9), así como también, comienza a aumentar el valor de la corriente Josephson medida. En la figura 4.8 se muestran las curvas IV registradas en la maniobra de aproximación, la curva señalada en rojo se corresponde con la obtenida al producirse el primer contacto atómico.

4.2. Punta superconductora de plomo atómicamente afilada

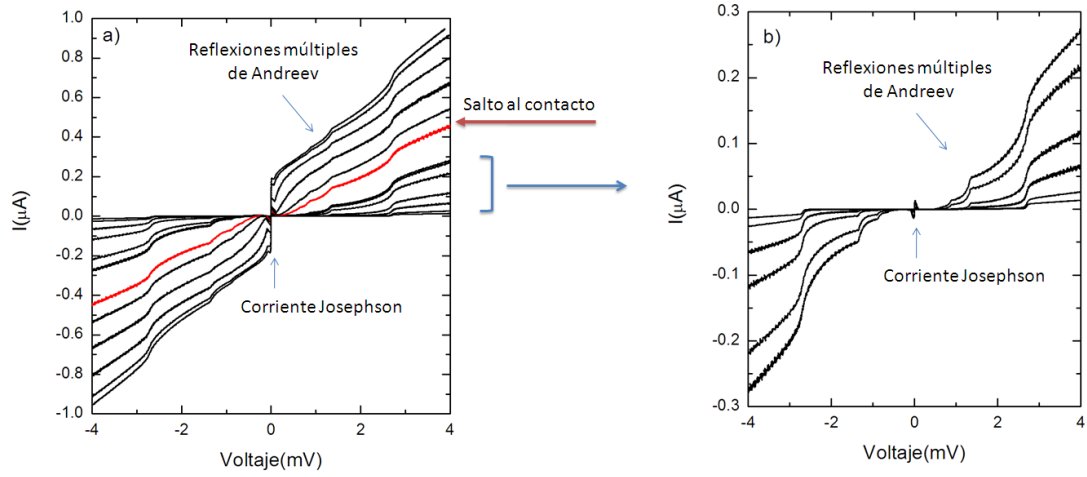


Figura 4.8: a) Curvas IV Pb-Pb medidas a $T=0.3\text{K}$ a lo largo de la evolución desde el régimen de túnel hasta el contacto atómico (R_N desde 50 a $5\text{ k}\Omega$). b) Se muestran solamente las últimas curvas antes del contacto.

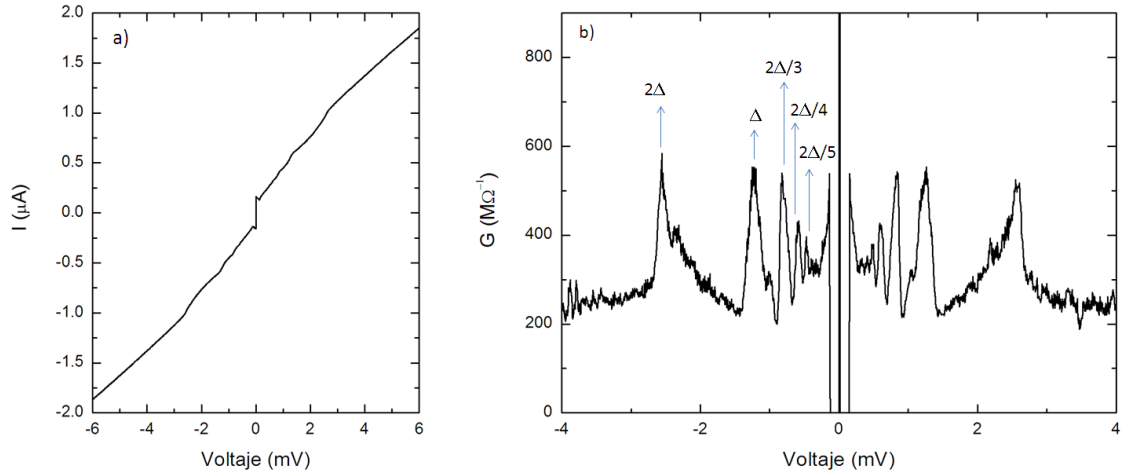


Figura 4.9: a) Curva IV para punta y muestra de plomo a 0.3 K y para una resistencia de la unión $R_N = 5\text{ k}\Omega$. b) Derivada con respecto al voltaje de la curva anterior en la que se puede observar la correspondiente estructura subarmónica del gap.

El formalismo de Landauer-Büttiker [49] proporciona una descripción del transporte eléctrico en uniones entre dos electrodos metálicos tales que, las dimensiones de las mismas, sean menores que el recorrido libre medio. Dicho formalismo se basa en separar la corriente total, I , en distintas contribuciones de N canales cuánticos en los que el electrón tendrá una cierta probabilidad de transmisión τ_n .

$$I = \sum_{n=1}^N i(V, \tau_n) \quad (4.2)$$

E.Scheer et al.[50], demostraron que para el caso de contactos entre electrodos en estado superconductor, es posible determinar los coeficientes de transmisión a partir de la estructura subarmónica del gap (debidas reflexiones múltiples de Andreev) presentes las curvas características IV. Determinaron la transmisión en contactos de un sólo átomo [51], y obtuvieron que para el caso concreto de un átomo de plomo se tendrían tres canales cuánticos con valores de transmisión significativa.

J.C. Cuevas et al [52] mostraron que este comportamiento podía ser entendido en términos de la estructura orbital de los átomos que forman el contacto, es decir, la cuantización de la conductancia revela importantes aspectos de la estructura atómica y electrónica.

Así que, teniendo esto en cuenta, analizamos la curva IV que obtenemos cuando se produce el primer contacto atómico entre nuestra punta y muestra de plomo para obtener los correspondientes valores de los coeficientes de transmisión. Se obtiene que tres canales cuánticos contribuyen al 95% de la señal medida, mientras que, el porcentaje restante, se debe a canales con transmisión < 0.002 . Por lo tanto, podemos concluir que efectivamente el extremo de la punta está formado por un único átomo de plomo.

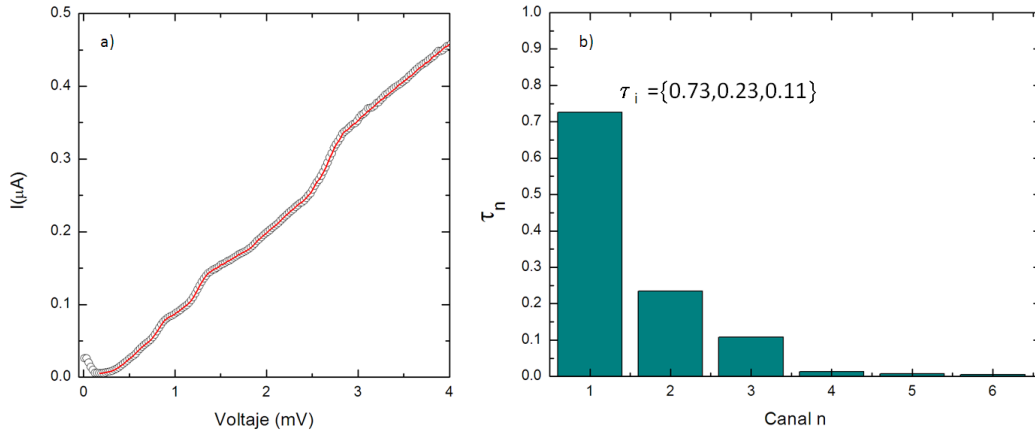


Figura 4.10: a) Curva IV medida cuando se produce el contacto atómico (representada con símbolos) y el ajuste correspondiente para obtener el valor de los coeficientes de transmisión (trazo continuo). b) Valores de los coeficientes de transmisión de los canales cuánticos.

4.3. Comportamiento de la densidad de estados de la punta en diversas condiciones experimentales

4.3.1. Evolución de la densidad de estados con la temperatura

Estamos interesados en realizar medidas espectroscópicas para investigar otras muestras y poder realizarlo en función de la temperatura, así que, resulta necesario conocer de qué forma varía la densidad de estados de la punta superconductora en función de la temperatura.

Sobre la muestra de plomo, realiza una rampa de temperatura en la que, aumentando de forma controlada la temperatura en intervalos de aproximadamente 0.1K, desde 0.3K hasta que desaparece por completo el estado superconductor, se registran las correspondientes curvas IV. Tal y como se describió en el capítulo 2, para el caso de dos superconductores de gaps Δ_1 y Δ_2 respectivamente, en la curva de conductancia se tendrán picos de cuasipartículas en las posiciones correspondientes a $\pm(\Delta_1 + \Delta_2)$ y, cuando el efecto de la temperatura sea importante, también aparecerán picos a voltajes $\pm(\Delta_1 - \Delta_2)$. A medida que aumenta la temperatura, el valor del gap disminuye y por lo tanto los picos de cuasipartículas estarán a voltajes menores. En nuestro caso, ambos superconductores, punta y muestra, son del mismo material, por lo que los picos de cuasipartículas aparecerán a un voltaje igual a $\pm 2\Delta(T)$ y los picos debidos a las excitaciones térmicas aparecerán a voltaje cero. A partir de la posición del pico de cuasipartículas de las curvas experimentales registradas podemos obtener la evolución del gap con la temperatura, $\Delta(T)$. Este resultado se muestra en la figura 4.11.

Comprobamos que la evolución del gap con la temperatura sigue el comportamiento dado por la teoría BCS para un $\Delta = 1.35$ meV, pero al tratarse de un superconductor de acoplamiento fuerte, tal y como se señaló previamente, el cociente del gap superconductor y la temperatura crítica:

$$2\Delta_0/k_B T_c = 3.52$$

presenta un valor más elevado, concretamente 4.5. Además, observamos que a una temperatura igual a 7.2K (T_c del plomo) tanto la muestra como la punta dejan de ser superconductoras (curva de conductancia plana en figura 4.11). Esto pone de manifiesto que la temperatura crítica de la punta no se ve modificada a pesar de sus reducidas dimensiones.

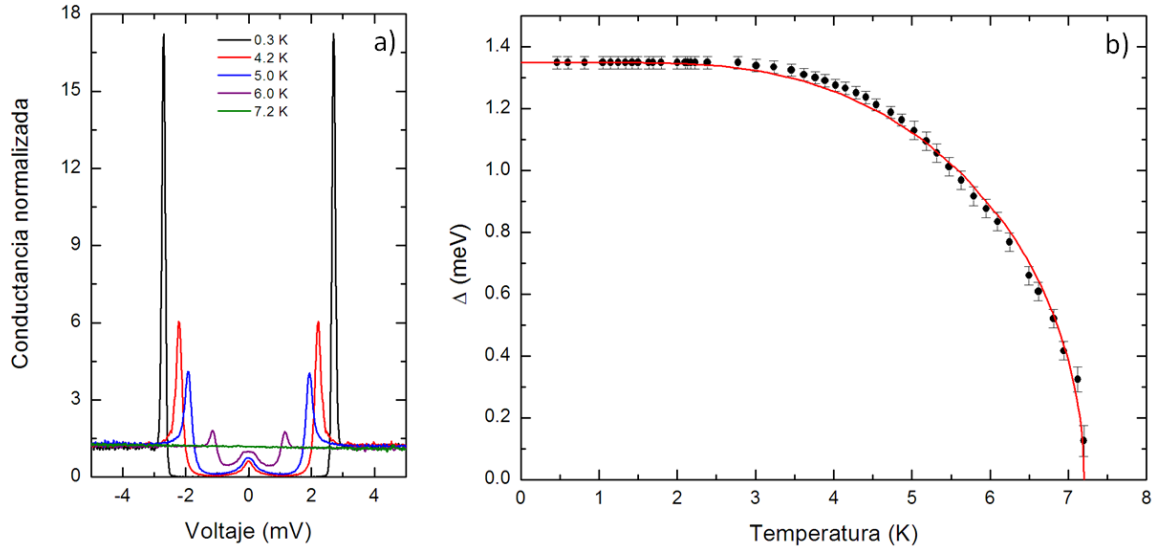


Figura 4.11: a) Curvas de conductancia tomadas a las temperaturas indicadas, se observa la existencia de picos de cuasipartículas situados a voltaje $2\Delta(T)$ y el pico a voltaje cero debido a las excitaciones térmicas. b) Evolución del gap con la temperatura, en trazo continuo rojo se muestra la evolución teórica dada por la teoría BCS.

Tomando una densidad de estados BCS con una distribución de gaps centrada en 1.35 meV y anchura $30\text{ }\mu\text{V}$ tanto para la punta como la muestra, y teniendo en cuenta la evolución del gap con la temperatura $\Delta(T)$ según la teoría BCS, podemos ajustar perfectamente nuestros datos experimentales. Sin embargo, observamos que, a partir de una cierta temperatura ($T \approx 3.5\text{ K}$), aparece un redondeo extra, un ensanchamiento del borde del gap, que hace que el ajuste no sea del todo correcto. Esto es debido a que, en un superconductor a una temperatura finita, existe un equilibrio dinámico en el que las cuasipartículas están continuamente excitándose por encima del valor del gap y recombinándose en pares para caer por debajo del mismo otra vez, es decir, las cuasipartículas poseen un tiempo de vida medio finito, (τ) . A temperaturas bajas comparadas con T_c , el tiempo de vida medio, τ , es proporcional a $e^{\Delta/k_B T}$, ya que el número de electrones disponibles para formar pares con un electrón dado es proporcional a $e^{\Delta/k_B T}$. En la teoría BCS, se asume que τ es grande comparado con la constante de Planck dividida por Δ , por lo que los procesos de recombinación no redondean significativamente los niveles energéticos. Sin embargo, esta suposición es solamente cierta si $T \ll T_c$. Como se señaló en el capítulo 2, R.C. Dynes et al [31] midieron este tiempo de vida media en un superconductor de acoplamiento fuerte, $\text{Pb}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}$, e introdujeron el parámetro $\Gamma = \hbar/\tau$ en la densidad de estados del superconductor para dar cuenta de estos efectos.

4.3. Densidad de estados de la punta en distintas condiciones experimentales

Utilizando la expresión propuesta por R.C. Dynes para la densidad de estados (ecuación 2.47) podemos ajustar perfectamente nuestras curvas experimentales. En la figura 4.12 se muestran varias curvas experimentales a distintas temperaturas y el correspondiente valor de Γ necesario para realizar el ajuste. Puede observarse cómo el valor de dicho parámetro con la temperatura sigue la evolución, señalada en rojo, dada por la ecuación 2.46.

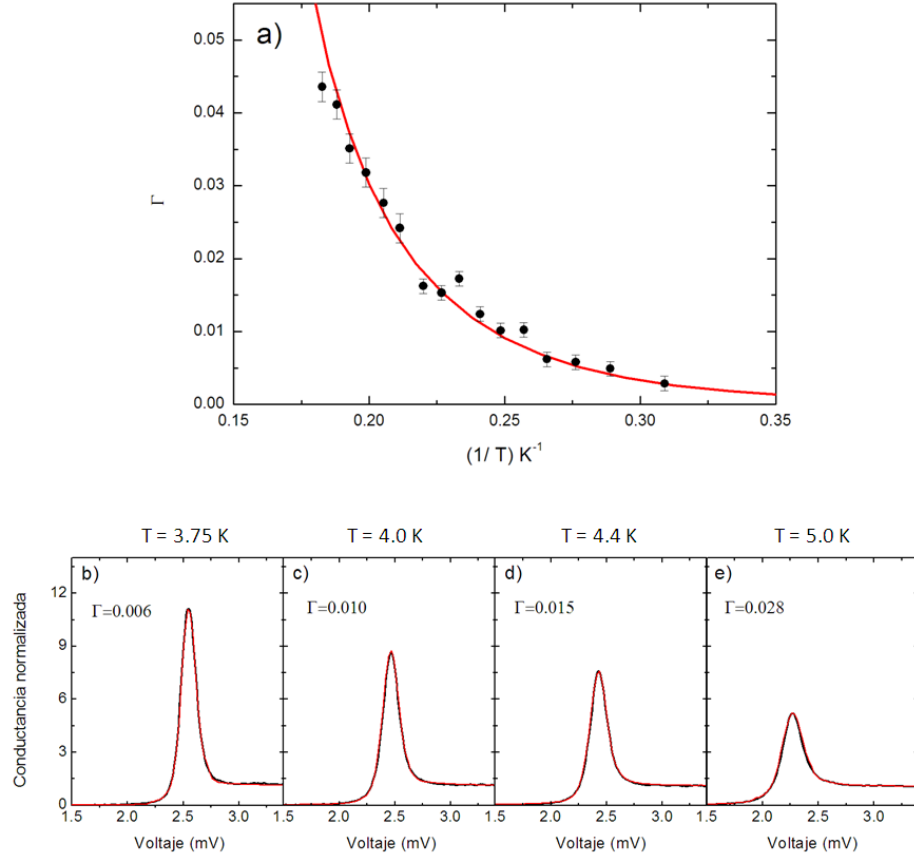


Figura 4.12: a) Con símbolos el valor del parámetro Γ utilizado para los ajustes de las curvas experimentales en función de la temperatura. En rojo la evolución de dicho parámetro dada por la ecuación (2.46). b) Curvas experimentales (en negro) ajustadas (en rojo) utilizando la expresión dada por R.C.Dynes para la densidad de estados (ecuación 2.47).

4.3.2. Efecto del valor de la transmisión de la unión.

Como ya se ha discutido en los capítulos anteriores, cuando se tienen dos superconductores separados por una cierta barrera, se tiene que, además del túnel de cuasipartículas, existirá otra contribución a la corriente total, el túnel de pares

Capítulo 4. Punta superconductora y confinamiento magnético nanoscópico

de Cooper, la corriente Josephson. Para que la medida de la corriente Josephson sea posible es necesario que la energía de acoplamiento Josephson sea comparable o mayor la energía térmica: esto se puede conseguir de dos formas: o bajando mucho la temperatura a la que se realiza el experimento y así de esta forma conseguir que la energía térmica ($k_B T$) sea muy pequeña, o aumentar la energía de acoplamiento Josephson. Recordando que la energía de acoplamiento Josephson (ecuación 2.65) es inversamente proporcional a la resistencia de la unión (R_N), se tendrá más energía Josephson cuanto más acerquemos la punta a la muestra (menor R_N). Ahora bien, si lo que se desea es tener la capacidad de poder medir la corriente Josephson combinada con las técnicas de microscopía y espectroscopía túnel de barrido, la punta deberá de estar lo suficientemente lejos (mayor R_N) para que se puedan realizar imágenes de topografía sin riesgo de que la punta se estrelle contra la muestra. También hay que tener en cuenta que la temperatura del experimento no puede ser todo lo pequeña que se quiera, existen unas limitaciones experimentales reales, en nuestro caso, como ya se ha dicho, nuestra mínima temperatura accesible es de 0.3 K.

En la figura 4.13 se muestra una curva IV correspondiente a punta y muestra de plomo, medida a 0.3 K a una resistencia de $R_N = 130 K\Omega$. A dicho valor de resistencia, la punta se encuentra lo suficientemente *lejos* de la muestra como para se puedan realizar imágenes de topografía sin riesgo de colisión.

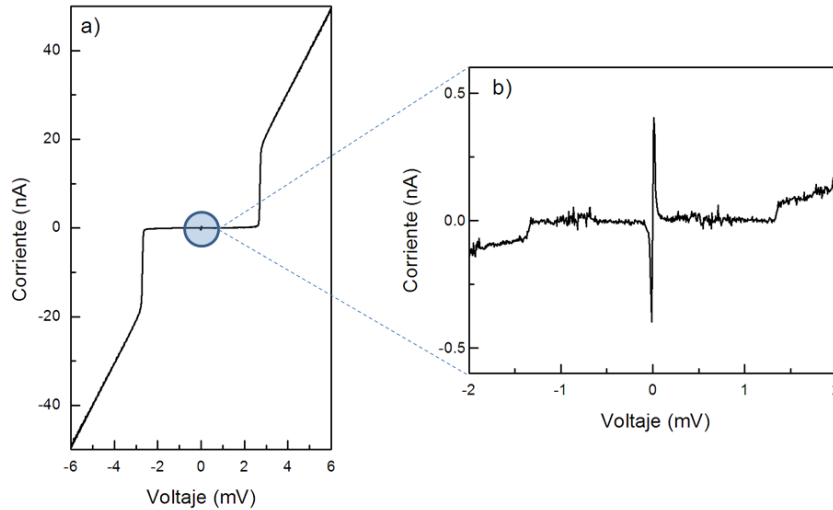


Figura 4.13: a) Curva IV de punta y muestra de plomo medida a 0.3K a una resistencia $R_N = 130 K\Omega$. b) Zoom de la zona de voltaje nulo donde se observa un pico a voltaje cero debido a la corriente Josephson.

4.3. Densidad de estados de la punta en distintas condiciones experimentales

Tal y como se señaló en el capítulo 2, Ivanchenko y Zilberman [40] introdujeron unos ciertos parámetros, impedancia Z_{env} y temperatura efectiva de la unión T_n , ecuación (2.66), para dar cuenta de los efectos que sobre el valor de la corriente Josephson medida se tienen cuando la dinámica de la fase superconductora está dominada por la fluctuaciones térmicas y por el hecho de que la unión se encuentre en un ambiente electromagnético experimental.

Por lo tanto, con el fin de conocer cómo de afectado se encuentra el valor de la corriente Josephson que medimos en nuestro montaje experimental, se tomaron curvas IV con punta y muestra de plomo a 0.3K desde el régimen túnel hasta el contacto atómico en varias zonas de la muestra. De esta forma, se dispone de una colección de valores de la corriente Josephson medida, I_c , para distintos valores de la resistencia entre punta y muestra R_N .

En la figura 4.14 se muestra la evolución del valor de la corriente Josephson medida, I_c , (multiplicada por R_N) en función del inverso de la resistencia de la unión, ($1/R_N$). Ajustamos dicha evolución utilizando el modelo de Ivanchenko y Zilberman (ecuación 2.66) y obtenemos que el mejor ajuste se consigue para un valor de $T_n=7K$ y $Z_{env} = 3K\Omega$. Nuestro entorno experimental será el mismo en todos los experimentos realizados y vendrá caracterizado por dichos parámetros.

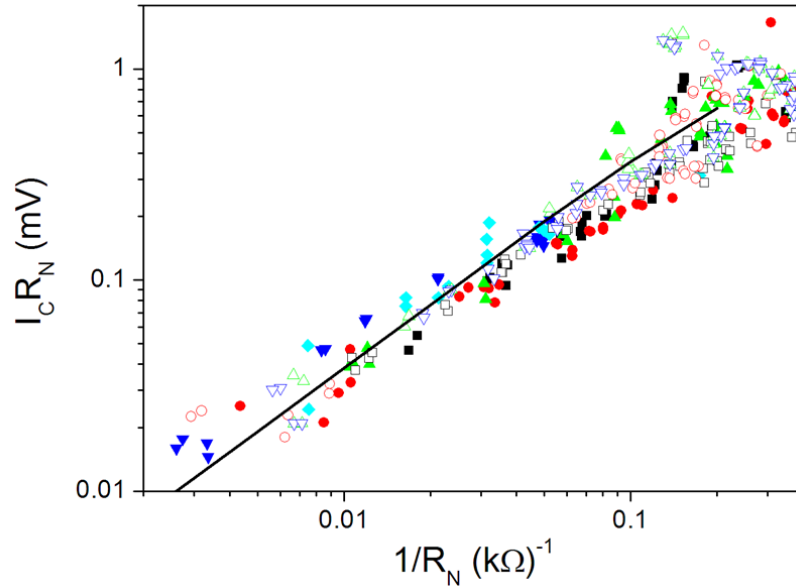


Figura 4.14: En esta figura se representa (con símbolos) el valor de la corriente Josephson medida, $I_c R_N$ frente a $1/R_N$ para diferentes series de curvas IV tomadas en distintas zonas de la muestra de plomo. La línea se corresponde con los cálculos de la evolución de la corriente Josephson frente a $1/R_N$ según el modelo de Ivanchenko y Zilberman para $Z_{env} = 3k\Omega$ y $T_n = 7K$.

Capítulo 4. Punta superconductora y confinamiento magnético nanoscópico

Si la medida de corriente Josephson se realiza también para resistencias más pequeñas ($R_N < 10\text{k}\Omega$), aparece una cierta dispersión (figura 4.14). Esto es debido a que, para esos valores de resistencia, la probabilidad de transmisión, τ , de los canales cuánticos comenzará a tener un valor apreciable.

C.W. Beenakker et al. [53] dieron cuenta de estos efectos de la transmisión de la barrera y propusieron la siguiente expresión para la corriente Josephson:

$$I = I_c \sin \delta \rightarrow I = \frac{e\Delta\tau}{2\hbar} \sin \delta (1 - \tau \sin^2(\delta/2))^{-1/2} \quad (4.3)$$

considerando la ecuación anterior se tendrá que, el producto $I_c R_N$ para el límite de transmisión perfecta, ($\tau \rightarrow 1$), será aproximadamente el doble que para el límite túnel, ($\tau \rightarrow 0$). La corriente Josephson total es la suma de las contribuciones de diferentes canales cuánticos independientes. Estos canales se ven afectados de forma independiente por el mecanismo de difusión de fase anteriormente mencionado. De esta forma, para una misma resistencia R_N , el valor de la corriente Josephson medida será distinto según sean los valores de probabilidad de transmisión de los respectivos canales. Así por ejemplo en la figura 4.15, se muestran dos curvas IV diferentes, *A* y *B*.

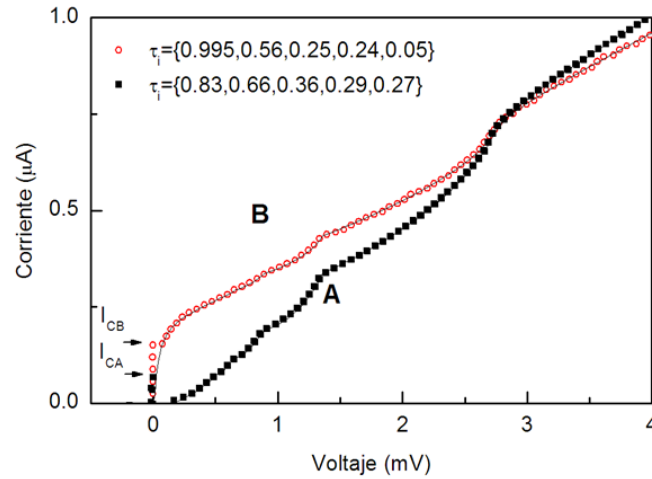


Figura 4.15: Curvas IV que muestran el efecto que la presencia de un canal cuántico casi totalmente abierto tiene en el valor de la corriente Josephson. Mientras que la curva *A* fue tomada a conductancia ligeramente mayor, su corriente Josephson es aproximadamente la mitad que la de la curva *B*. La etiqueta indica los valores de transmisión de los canales cuánticos usados para el ajuste.

Mientras que la curva *A* posee una resistencia ligeramente menor que la curva *B*, su corriente Josephson medida es aproximadamente la mitad que la de la curva *B*. Esto se debe a que en la curva *B* uno de los canales está prácticamente en transmisión perfecta, ($\tau \rightarrow 1$), por lo que la corriente Josephson asociada a dicho canal es mucho

4.3. Densidad de estados de la punta en distintas condiciones experimentales

mayor que la procedente de los otros canales. Esta es la razón por la que existe una cierta dispersión en los valores de corriente Josephson a resistencias pequeñas.

4.3.3. Efecto del campo magnético en la densidad de estados.

Queremos caracterizar las propiedades superconductoras de la punta ante campo magnético ya que se va a usar la punta superconductora como sonda para realizar medidas en distintos materiales ante la presencia campo magnético.

Con el fin de caracterizar y ver cómo se ve afectada la densidad de estados de punta superconductora se toman curvas IV en función del campo magnético aplicado externamente. Esto se realiza tanto en el plomo como en el oro, a una temperatura de 0.3K y posteriormente variando la temperatura. El valor del campo magnético aplicado se va aumentando progresivamente hasta que en las curvas IV no se observe presencia alguna de superconductividad.

En la figura 4.16 se muestra las curvas de conductancia obtenidas con la punta de plomo sobre una muestra también de plomo para distintos valores del campo magnético.

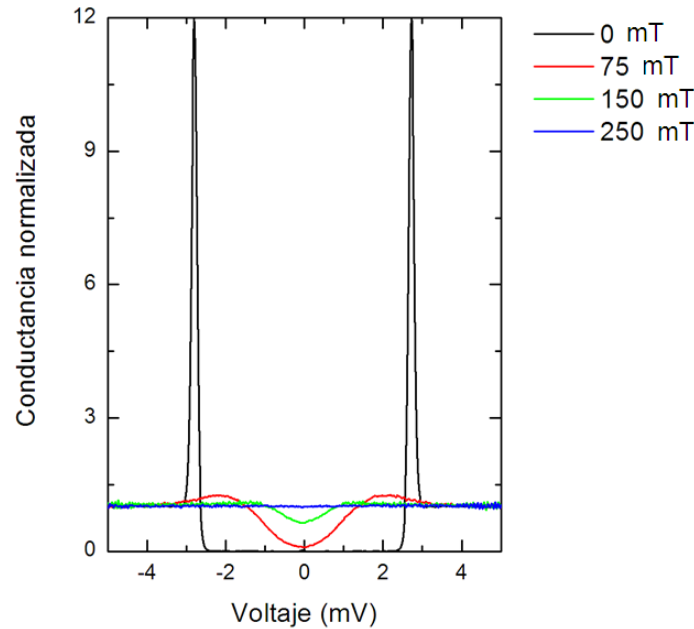


Figura 4.16: Curvas de conductancia correspondientes a punta y muestra de plomo, a una temperatura de 0.3K y a distintos valores de campo magnético indicados en la figura. En la curva correspondiente a campo cero se observa la típica estructura asociada a la unión de dos superconductores caracterizada por la presencia de picos de quasipartículas muy afilados. A medida que el valor del campo magnético aumenta los picos de quasipartículas se redondean y se encuentran a menor voltaje.

Capítulo 4. Punta superconductora y confinamiento magnético nanoscópico

Sin campo magnético aplicado, tanto punta como muestra son superconductoras y la curva obtenida posee unos picos de cuasipartículas muy afilados. Sin embargo, a partir de un valor de campo magnético igual a 75mT (campo crítico de volumen del plomo, H_c) se observa un cambio cualitativo en las curvas de conductancia ya que presentan una estructura más redondeada y los picos de cuasipartículas se encuentran a menor voltaje. A un valor de campo magnético igual al valor del campo crítico es de esperar que el plomo deje de ser superconductor. ¿Por qué seguimos teniendo superconductividad pese a que el valor del campo magnético aplicado es mayor que H_c ?

Es conocido que cuando las dimensiones de un superconductor son comparables a los valores característicos del estado superconductor, longitud de penetración $\lambda(T)$ y longitud de coherencia $\xi(T)$, se modifica de forma importante su respuesta ante el campo magnético. Así por ejemplo, en el caso de películas delgadas, cuando su grosor, d , es comparable a la longitud de penetración ($d < \sqrt{5}\lambda$) se tiene que, si se aplica un campo magnético paralelo a su superficie, el campo crítico para el cual se produce la transición de superconductor a normal, $H_{c||}$ es mucho mayor que el campo crítico obtenido para una muestra de volumen de ese mismo material:

$$H_{c||} = 2\sqrt{6}H_c \frac{\lambda}{d} \quad (4.4)$$

Otro hecho relevante es que, en tales películas delgadas, si el campo se aplica perpendicular a la superficie es posible observar la red de vórtices aun cuando el material macroscópico fuese de tipo I. De hecho, como ya se ha mencionado anteriormente, las primeras medidas de vórtices se realizaron precisamente en una película delgada [25].

En nuestro caso, las puntas superconductoras de plomo usadas, preparadas según se ha explicado en apartados anteriores, están afiladas nanoscópicamente hasta acabar en un único átomo. Esta parte final debe de tener un comportamiento similar al de un cilindro de dimensiones comparables a las longitudes características del plomo ($\xi_0 = 96$ nm y $\lambda_0 = 30.5$ nm [54]), es lo que denominaremos la *nanopunta*, figura 4.17.

Así que por lo tanto, la nanopunta es la responsable de que sigamos observando la presencia de superconductividad a campos por encima de H_c de volumen del plomo. Cuanto más esbelta sea la punta, mayores campos críticos se conseguirán. Esto resulta especialmente interesante, ya que, cuando estudiemos los distintos materiales ante campo magnético, la punta seguirá siendo superconductora.

4.3. Densidad de estados de la punta en distintas condiciones experimentales

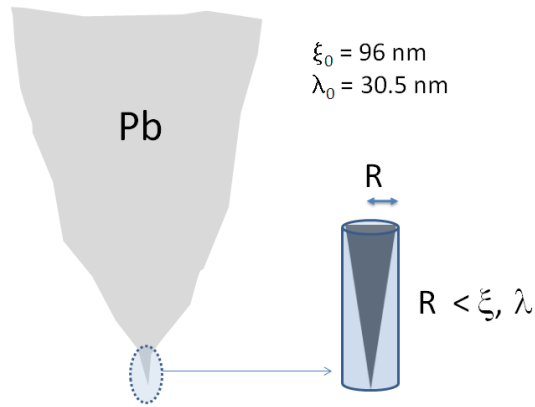


Figura 4.17: Representación esquemática de la punta y la nanopunta. La punta superconductora está afilada nanoscópicamente hasta acabar en un único átomo. Este tramo final puede considerarse como un cilindro de dimensiones comparables a las longitudes características del estado superconductor.

En la figura 4.18 se muestra la serie correspondiente a una punta de plomo en la que se observó un campo crítico diez veces mayor que el de volumen.

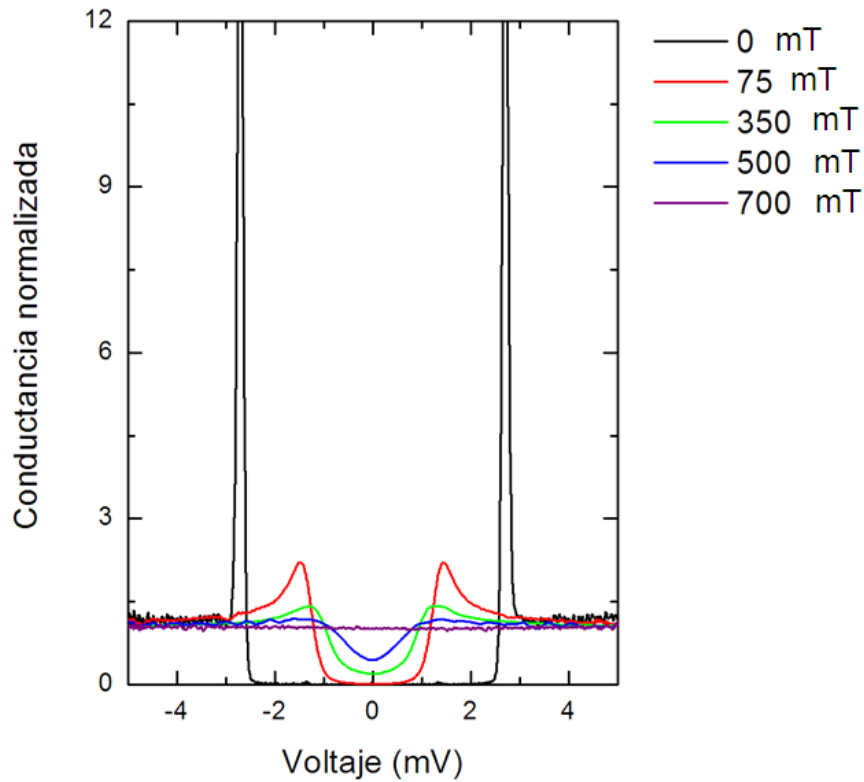


Figura 4.18: Curvas de conductancia correspondientes a punta y muestra de plomo, a una temperatura de 0.3K y a distintos valores de campo magnético indicados en la figura. En este caso el campo crítico de la punta resultó ser 700mT.

Capítulo 4. Punta superconductora y confinamiento magnético nanoscópico

Aparte de tener un campo crítico mayor, ¿es posible ver algún tipo de efecto más en la punta por el hecho de que sus dimensiones sean comparables a las longitudes características? Antes se ha mencionado que cuando las dimensiones son lo suficientemente pequeñas, un superconductor de tipo I pasa a comportarse como un superconductor de tipo II, es decir, el campo magnético penetra en su interior en forma de vórtices. Supongamos que se tiene un campo magnético aplicado, H , tal que $H < H_c$ del volumen. En tal caso, la muestra de plomo, como superconductor de tipo I que es, expulsará de su interior el campo magnético. En cambio, la nanopunta, se comportará como un superconductor de tipo II permitiendo la penetración del campo magnético. Recordando la expresión del fluxoide (ecuación 2.25) se tiene que, el flujo magnético, Φ (campo magnético por área) más el flujo debido a las supercorrientes, está cuantizado, es un número entero de veces el cuanto de flujo magnético, Φ_0 . Tal y como se describió en el capítulo 2, W. A. Little y R. D. Parks [13] comprobaron que en un cilindro hueco, debido a la cuantización del fluxoide, la velocidad de las supercorrientes es una función periódica de Φ/Φ_0 . Ahora bien, si en vez de tener un cilindro hueco, se tiene un cilindro macizo, el comportamiento será diferente. Esto es debido a que, para el caso del cilindro hueco, en el término del flujo magnético, Φ , el área es una constante, el hueco de cilindro. En el caso del cilindro macizo, dependiendo de sus dimensiones, resulta energéticamente más favorable colocar un único vórtice en el centro y que éste vaya creciendo según se aumente el campo magnético aplicado (esto es lo que se conoce como estado de vórtice gigante), que ir colocando varios vórtices con un cuanto de flujo cada uno. Esto se traduce en que, en este caso, también se verán oscilaciones en las supercorrientes, pero, al estar variando el área, el período será mayor y se irá reduciendo conforme el campo magnético aumente, de forma que, en el límite en el que el vórtice haya crecido tanto que conlleve que la superconductividad esté únicamente en el borde del cilindro, se recuperará la situación del anillo hueco.

Así que, podría ser posible observar en la nanopunta algún tipo de efecto debido a la presencia del estado de vórtice gigante según se vaya aumentando el campo magnético aplicado. Para comprobarlo, se realizaron numerosas series de campo magnético, en las que, con un paso mínimo de 1mT, se registraron curvas IV en función del campo magnético. En la figura 4.19 se muestra una rampa de campo en la que se varió gradualmente el campo magnético aplicado desde 0 a 100 mT.

En dicha figura puede apreciarse que por debajo de 75 mT, la altura del pico de cuasipartículas presenta acusadas variaciones de altura. Si se representa el valor de la altura del pico de cuasipartículas en función del campo magnético aplicado para varias

4.3. Densidad de estados de la punta en distintas condiciones experimentales

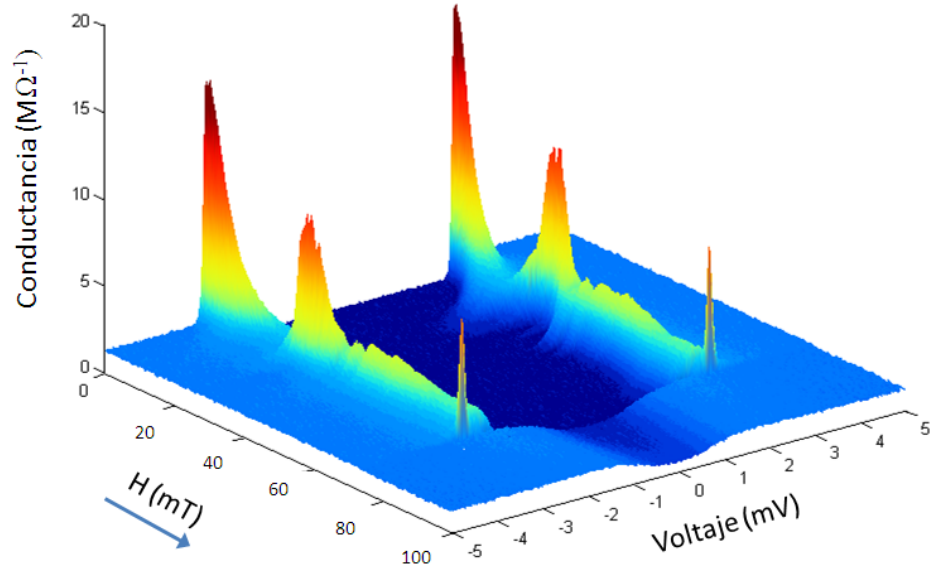


Figura 4.19: Serie de curvas de conductancia tomadas a 0.3 K y variando el campo magnético desde 0 a 100 mT.

series de campo correspondientes a distintas puntas, figura (4.20), se puede observar que todas tienen una característica común.

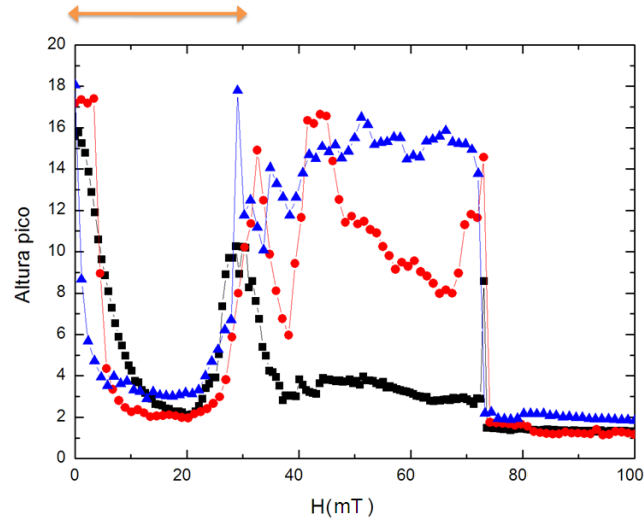


Figura 4.20: Serie de curvas de conductancia tomadas a 0.3K y variando el campo magnético desde 0 a 100mT. Pueden observarse las oscilaciones de la altura del pico de cuasipartículas.

Nada más comenzar a aplicar campo magnético, la altura del pico cae bruscamente

Capítulo 4. Punta superconductora y confinamiento magnético nanoscópico

hasta situarse en un mínimo para un valor de campo aproximado de 15-20 mT. A partir de dicho mínimo, si se sigue aumentando el campo, la altura del pico comienza a subir. Es decir, en todas ellas hay una oscilación en la altura del pico de cuasipartículas. Lo que estamos observando en esta primera oscilación es la entrada del primer cuanto de flujo. Al tener un campo magnético aplicado inferior al crítico de volumen, tanto la muestra como la parte macroscópica de la punta, se comportarán como un superconductor de tipo I y expulsarán las líneas de campo de su interior, por lo que su densidad de estados no se verá afectada. Sin embargo, el extremo de la punta, la nanopunta, al comportarse como un superconductor de tipo II, permitirá la entrada de cuantos de flujo. Recordando la cuantización del fluxoide se tiene que, al empezar a aplicar campo magnético, el flujo tendrá un determinado valor menor que Φ_0 , así que, las supercorrientes girarán para contrarrestar el flujo. Cuando el flujo es sea igual a la mitad de Φ_0 , será energéticamente más favorable dejar penetrar un cuanto de flujo y que las supercorrientes giren para compensarlo que intentar contrarrestarlo.

Tal y como se comentó en el capítulo 2, la presencia de campos magnéticos o impurezas magnéticas, provocan la ruptura de los pares de Cooper debido a la ruptura de la simetría de inversión temporal. K.Maki [34] introdujo un parámetro, ζ , que daba cuenta de esta ruptura y obtuvo de qué forma se ve modifica la densidad de estados bajo tal circunstancia. Por otro lado, A.Anthore et al. [55] observaron que los efectos que sobre la densidad de estos tienen tanto el campo magnético, como el transporte de una supercorriente, son equivalentes (ver figura 4.21). Explicaron estas variaciones en términos de un parámetro de rotura de pares, como el propuesto por K. Maki. Dentro del formalismo de la ruptura de pares, tal y como describió K. Maki, la disminución de la altura del pico del borde del gap está relacionada con la presencia de supercorrientes.

En nuestro experimento, al comenzar a aplicar el campo, las supercorrientes giran para oponerse a la entrada del cuanto de flujo. El hecho de tener supercorrientes, conlleva la ruptura de pares de Cooper, y como consecuencia la densidad de estados se verá afectada por una bajada y ensanchamiento del pico de cuasipartículas, esta es la razón por la que comenzamos a ver en las curvas de conductancia la bajada en altura del pico. Al seguir aumentando el campo, las supercorrientes necesarias también aumentan y por lo tanto la densidad de estados se ve cada vez más afectada. Al llegar a un cierto valor de flujo igual a $0.5\Phi_0$, las supercorrientes originarán un flujo igual a $-0.5\Phi_0$. Ahora bien, si el flujo es $0.6\Phi_0$ resulta energéticamente más favorable dejar entrar un cuanto de flujo y que las supercorrientes aporten $-0.4\Phi_0$, es decir, bajarían su valor, a seguir contrarrestando con $-0.6\Phi_0$ y que no haya ningún vórtice en el interior

4.3. Densidad de estados de la punta en distintas condiciones experimentales

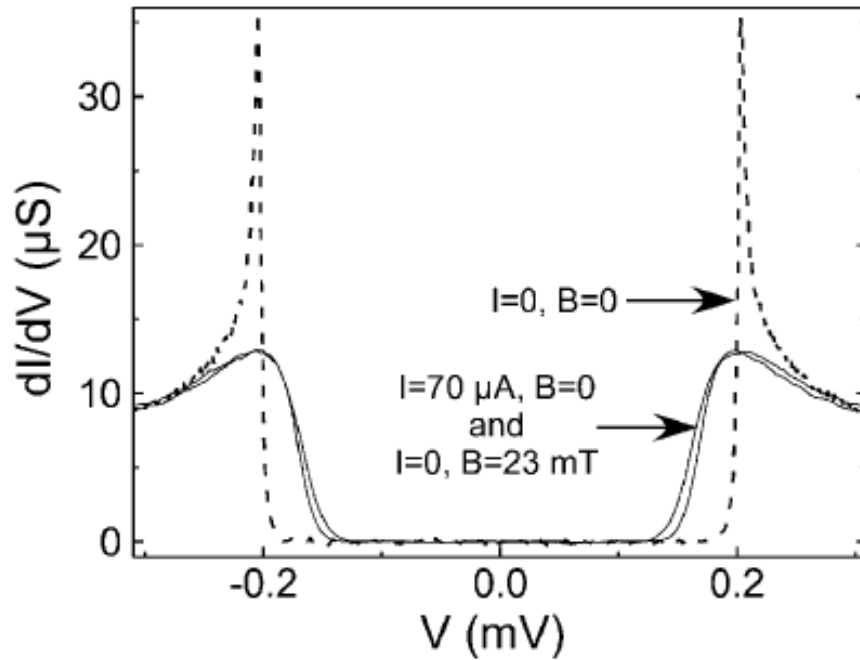


Figura 4.21: Curvas de conductancia medidas por A. Anthore et al [55] correspondientes a tres casos diferentes: corriente y campo nulos, corriente nula y campo magnético de 23mT y campo nulo y corriente de $70\mu\text{A}$.

del superconductor. Así que, cuando comenzamos a ver que la altura del pico comienza a subir (aproximadamente a 15 mT), estamos en esta situación, es decir, el flujo correspondiente es $0.5\Phi_0$. Esto nos permite hacer una estimación sobre las distancias a las que se extienden las supercorrientes en la nanopunta:

$$\Phi = B.A = 0.5\Phi_0 \rightarrow 150.\pi.r^2 = 0.5\Phi_0 \rightarrow r = 148\text{nm}$$

Este efecto también se observa cuando realizamos el experimento sobre una muestra de oro, lo cual indica claramente que dicho efecto es debido únicamente a la nanopunta.

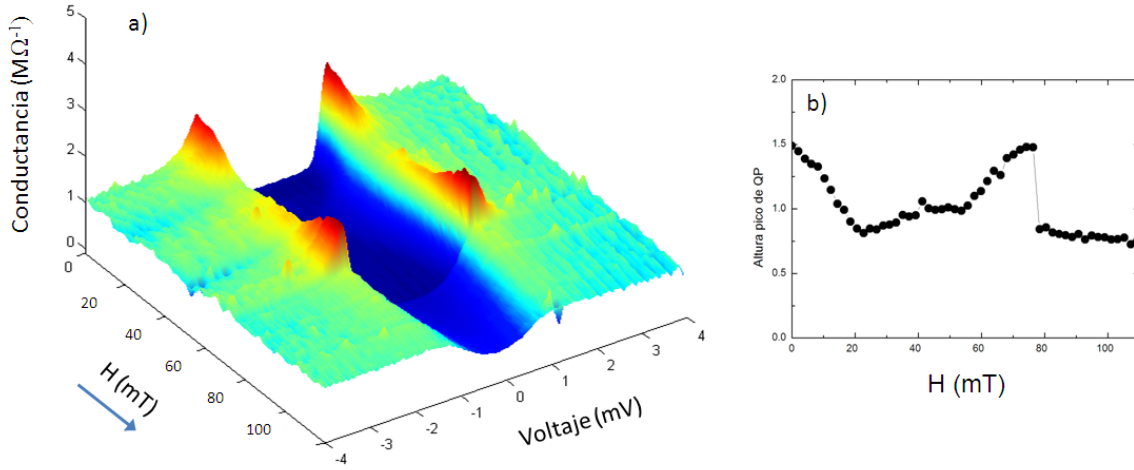


Figura 4.22: a) Rampa de campo con punta de plomo y muestra de oro a 0.3K. b) Perfil de la altura de pico de cuasipartículas en función del campo magnético, se observa un comportamiento análogo al obtenido cuando se realiza el experimento sobre la muestra de plomo. Esto indica claramente que el efecto es debido únicamente a la nanopunta.

Otro fenómeno relevante ocurre cuando se quita el campo magnético aplicado. Los superconductores de tipo II presentan un marcado comportamiento histerético frente al campo magnético aplicado. Uno de los modelos más sencillos que permite explicar el comportamiento histerético de los superconductores es el modelo de estado crítico en la aproximación de Bean [56]. Dicho modelo supone un superconductor infinito con forma de cilindro al que se le aplica un campo magnético a lo largo de la dirección de su eje. En tal caso, el superconductor creará corrientes que apantallen el campo en el interior del material siguiendo la simetría axial del cilindro. La corriente máxima que puede circular por un superconductor es la corriente crítica, J_c . El modelo del estado crítico postula que, en los anillos de corriente, la densidad que circula es la máxima, es decir, J_c , y la aproximación de Bean lo que dice es que J_c es constante e independiente del campo aplicado. Esto quiere decir que el campo penetra linealmente con la distancia en el superconductor. Si ahora se disminuye el campo aplicado, el superconductor reacciona de manera que compense este cambio, induciendo corrientes que circulan en sentido contrario. Cuando el campo exterior se retira, las corrientes continuarán estando indefinidamente, ya que, al no haber resistencia eléctrica no se disipan en forma de calor. Por lo tanto, el material quedará con una magnetización efectiva (figura 4.23).

Si con punta y muestra de plomo, en una situación de campo magnético aplicado, comenzamos a disminuir el valor de dicho campo y a registrar las correspondientes curvas de conductancia, observamos que, efectivamente, parte del flujo magnético queda

4.3. Densidad de estados de la punta en distintas condiciones experimentales

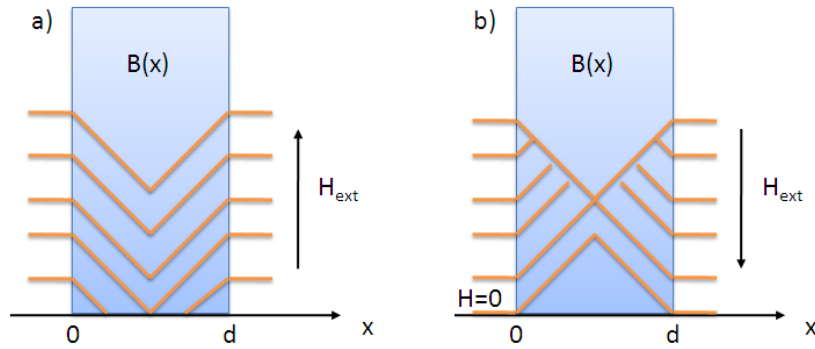


Figura 4.23: Representación esquemática del modelo de estado crítico en la aproximación de Bean[56]. a) Densidad de flujo en el interior del superconductor según se va aumentando el campo magnético aplicado. b) Densidad de flujo al retirar el campo magnético. A campo cero se queda flujo atrapado.

atrapado en la punta. Esto se manifiesta en que, la curva a campo cero, posee una altura del pico de cuasipartículas menor que la curva obtenida también a campo cero pero previa aplicación de campo magnético (figura 4.24).

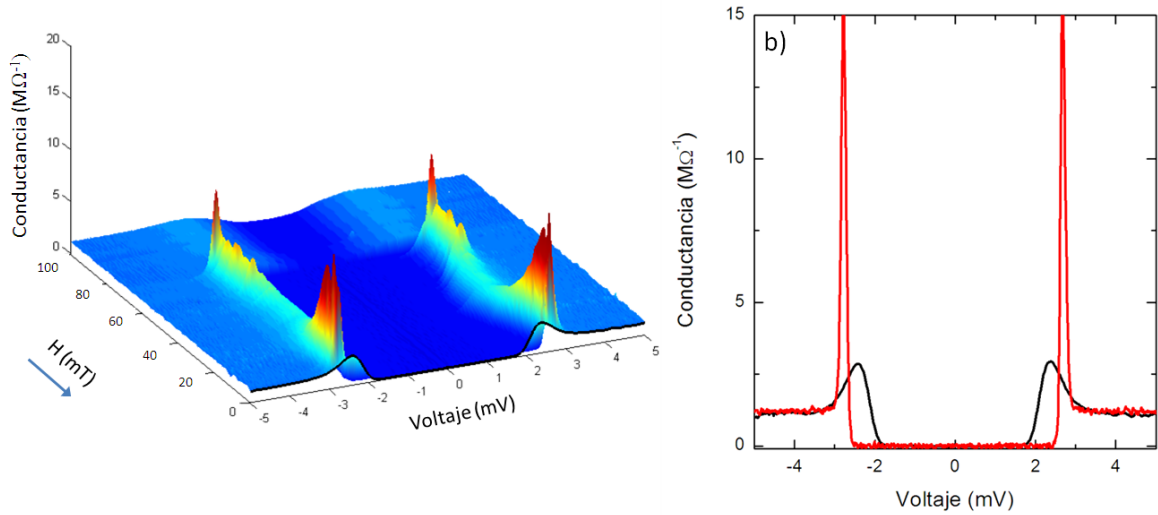


Figura 4.24: a) Perfil de curvas de conductancia obtenidas según disminuye el campo magnético. b) En negro la curva de conductancia obtenida a campo cero previa aplicación de campo magnético y en rojo la curva obtenida a campo cero después de haber aplicado campo magnético.

Si en esta situación de flujo atrapado comenzamos a subir la temperatura y a registrar curvas IV se observa un curioso fenómeno. Si no hubiera habido campo aplicado, la altura del pico de cuasipartículas iría disminuyendo progresivamente según aumentase la temperatura. Sin embargo, en la situación de flujo atrapado observamos

que, al llegar a una temperatura próxima a T_c , se produce un cambio brusco y la altura del pico de cuasipartículas, aumenta considerablemente su valor hasta alcanzar el valor que le correspondería a esa temperatura si no hubiera habido campo previo(figura 4.25).

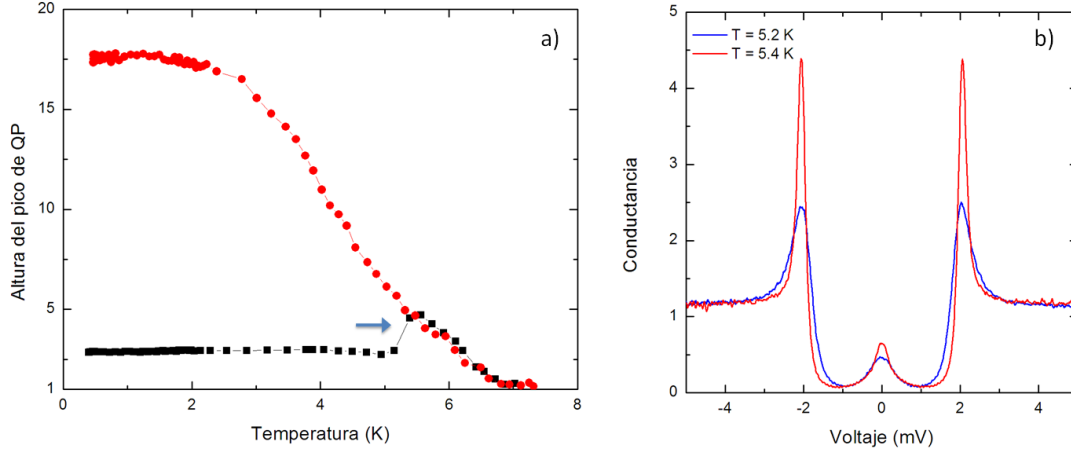


Figura 4.25: a) En rojo se muestra la evolución de la altura del pico de cuasipartículas en función de la temperatura sin campo previo aplicado y en negro cuando se tiene flujo atrapado. Puede observarse claramente cómo al llegar a una temperatura cercana a T_c la altura del pico correspondiente a la situación de flujo atrapado aumenta considerablemente hasta alcanzar el valor que le correspondería si no se hubiera aplicado campo magnético. b) Curvas de conductancia justo antes (azul) y después (rojo) del cambio de comportamiento.

El hecho de que se produzca este cambio en la evolución de la altura del pico de cuasipartículas a partir de una cierta temperatura es debido a que, a esa temperatura, se produce la expulsión del flujo magnético que quedó atrapado en el superconductor. Tal y como se indicó en el capítulo 2, la longitud de coherencia y la longitud de penetración dependen de la temperatura de forma que, para temperaturas próximas a T_c , el valor de las mismas comenzará a aumentar de forma muy acusada. Por lo tanto, si las longitudes características comienzan a aumentar su valor se llegará a una condición en la que la nanopunta ya no será un superconductor de tipo II y se convertirá en un superconductor de tipo I con la consecuente expulsión total de campo magnético.

Por último, tal y como se describió, como resultado del proceso de preparación de la punta se obtiene, una punta afilada y una estructura nanoscópica en la muestra. Hemos visto cómo una punta afilada posee un campo crítico mayor que el correspondiente a la muestra de volumen y nos preguntamos si este mismo comportamiento pudiera ser esperado en la nanoestructura que se forma en la superficie de la muestra. Así que, una vez llevada a cabo la preparación de la punta, dejamos la

4.3. Densidad de estados de la punta en distintas condiciones experimentales

punta situada en ese mismo sitio (en vez de llevarla a una zona plana) y comenzamos a realizar una rampa de campo magnético registrando las correspondientes curvas IV. En la figura 4.26 se muestran las curvas medidas. Se han tomado las curvas a una resistencia de $40k\Omega$ de forma que la señal de corriente Josephson fuera bastante apreciable.

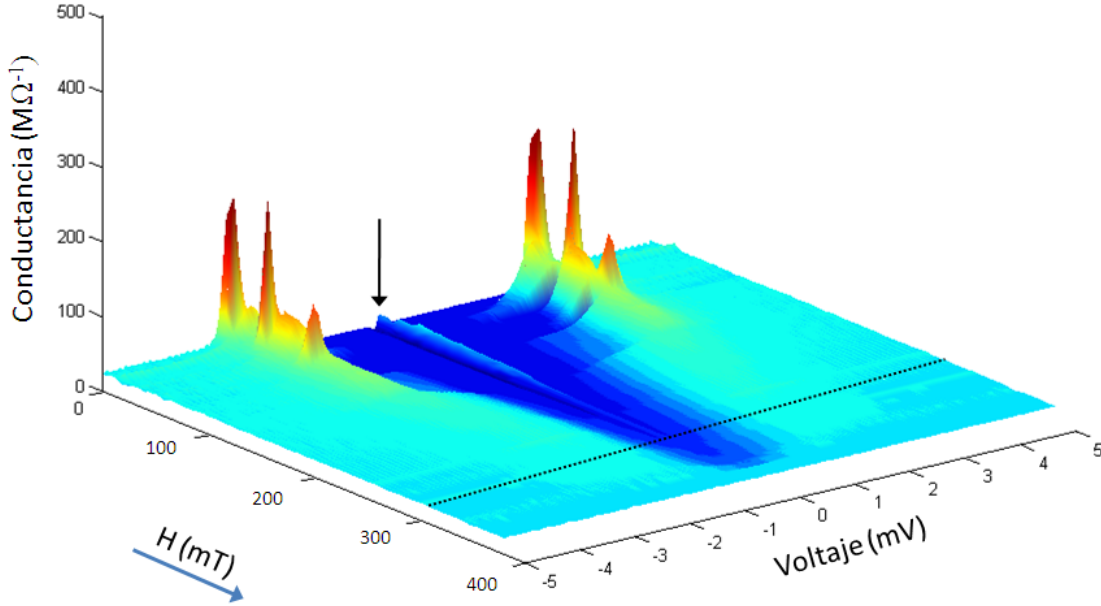


Figura 4.26: Serie de curvas de conductancia en función del campo magnético aplicado desde 0 a 0.38 mT. Puede observarse también la evolución de la corriente Josephson en la misma. La línea punteada negra indica el valor del campo magnético a partir del cual no es posible observar la presencia de la corriente Josephson.

Al observar esta serie de curvas de conductancia en función del campo magnético aplicado observamos un comportamiento análogo al descrito anteriormente. Es decir, se observan oscilaciones en la altura del pico de cuasipartículas tal y como se ha descrito previamente. Para un valor del campo magnético superior a 75mT, se produce también un cambio significativo en las curvas registradas debido a que tanto la parte macroscópica de la punta como la muestra dejarán de ser superconductoras. Debido a los efectos de rotura de pares, por encima de dicho valor de campo magnético, las curvas registradas aparecen bastante redondeadas, de modo que en este sentido serían exactamente igual que el caso descrito previamente en el que el experimento se realizaba sobre una zona plana en vez de sobre la nanoestructura. Sin embargo, las curvas presentan una clara diferencia: la presencia de corriente Josephson. El hecho de que en las curvas registradas para campos superiores a 75mT se siga observando corriente Josephson pone de manifiesto que se tienen dos superconductores, es decir, tanto la

nanopunta como la nanoestructura son superconductoras. Según se va aumentando el campo magnético la superconductividad en ambas se va deteriorando hasta que para un campo magnético aplicado de 290 mT observamos que la corriente Josephson se hace cero. Es decir, para dicho valor de campo magnético una de las nanoestructuras (la menos afilada) ha dejado de ser superconductora y ha transitado a estado normal. En la figura 4.27 se muestra la evolución seguida por la corriente Josephson (normalizada respecto al valor máximo). Puede observarse que para campos magnéticos inferiores a 75mT se producen también oscilaciones en el valor de la corriente Josephson.

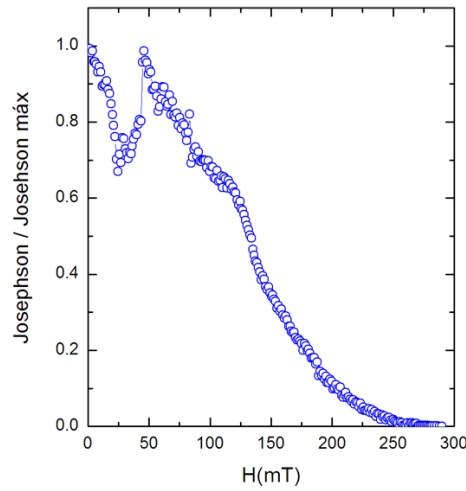


Figura 4.27: a) Evolución de la corriente Josephson en función del campo magnético. Puede observarse que para campos magnéticos inferiores a 75mT el valor de la corriente Josephson realiza las mismas oscilaciones que el pico de quasipartículas. A partir de dicho valor de campo magnético sufre una bajada importante debido a que la superconductividad queda confinada en la nanopunta y en la nanoestructura.

La información que nos ha proporcionado la corriente Josephson es especialmente relevante. Aun cuando los efectos de rotura de pares sean muy importantes y resulte muy difícil distinguir si una curva de conductancia se debe a la presencia de dos superconductores o a un superconductor y a un metal normal, la corriente Josephson nos va a poder aportar información de primera mano, ya que mientras exista condensado, se tendrá corriente Josephson. De este modo, si se observa en la figura 4.28 la curva de conductancia correspondiente a la serie para un campo magnético de 250 mT y a 290 mT en principio podría no estar muy claro si son debidas a dos superconductores o a un superconductor y un metal normal, sin embargo, la presencia de la corriente Josephson en una y la ausencia de la misma en la otra, nos aporta una garantía indiscutible de la

4.4. Conclusiones

existencia de dos condensados superconductores en la curva correspondiente a 250 mT, y de un superconductor y un metal normal para la de 270mT.

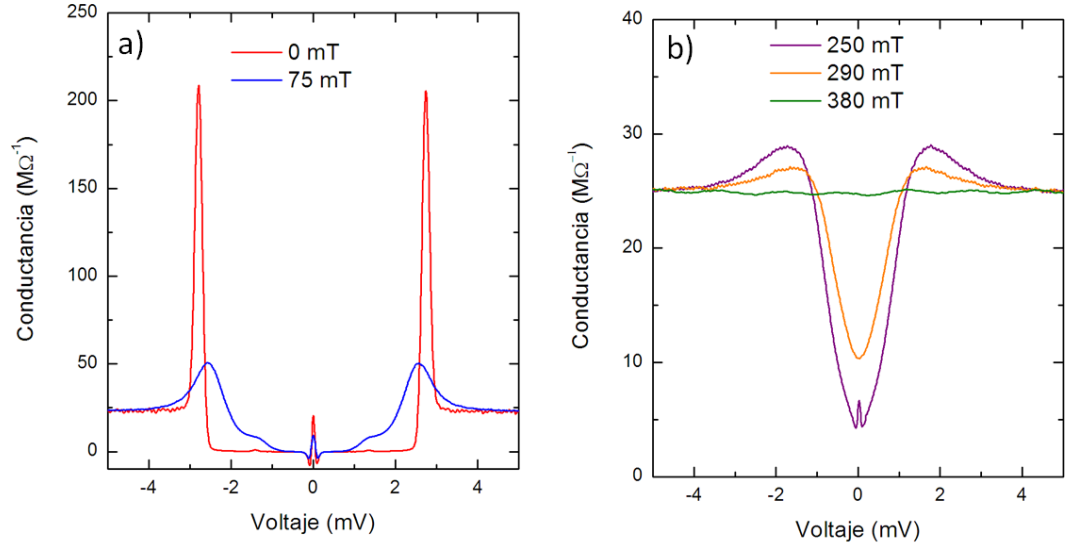


Figura 4.28: Curvas correspondientes a la serie anterior un campo magnético de 250 y 290mT respectivamente. Mientras que en la curva de conductancia correspondiente a un campo magnético de 250mT se observa claramente la existencia de la corriente Josephson, en la registrada a 290mT ha desaparecido por completo.

4.4. Conclusiones

En este capítulo se ha descrito el proceso de preparación de las puntas superconductoras, se han caracterizado sus propiedades superconductoras y se ha estudiado su comportamiento ante campo magnético aplicado.

Se ha descrito el método para la preparación de puntas monoatómicas que nos permiten realizar estudios espectroscópicos con resolución espacial atómica. Se ha comprobado que la densidad de estados de la punta de dimensiones nanoscópicas, en ausencia de campo magnético, sigue presentando la densidad de estados esperada para el plomo. Se han observado variaciones peculiares en la densidad de estados de la punta ante la presencia de campo magnético. Dichas variaciones se deben a efectos relacionados con cuantización del fluxoide y variación de la respuesta del condensado superconductor ante el campo ya que las dimensiones de la nanopunta son comparables a las longitudes relevantes en superconductividad, longitud de coherencia y longitud de penetración del

Capítulo 4. Punta superconductora y confinamiento magnético nanoscópico

campo magnético. La medida de la corriente Josephson aporta una información directa sobre los condensados superconductores aun cuando la superconductividad se encuentra especialmente perturbada.

Superconductividad multibanda y campo magnético en NbSe₂

5.1. Introducción

Tal y como se ha descrito previamente, al aplicar campo magnético a un superconductor de tipo II aparece un curioso estado denominado estado de mixto o de vórtices en el que superconductividad y magnetismo coexisten. Estos vórtices fueron observados con STM [21], hace ya varios años en el superconductor NbSe₂. Después de la visualización de vórtices con STM, diversas medidas realizadas con distintas técnicas [57, 58, 59, 60], evidenciaron el carácter multibanda de la superconductividad en este material. Nosotros hemos querido volver a revisitar el estado de vórtices en este material pero teniendo en cuenta que se trata de un superconductor multibanda. Es decir, queremos descubrir qué peculiaridades o qué implicaciones produce en el vórtice el carácter multibanda de la superconductividad en NbSe₂.

Para abordar el estudio de la red de vórtices en NbSe₂ se han realizado medidas de espectroscopía túnel de barrido utilizando la punta superconductora de plomo. Esto nos ha permitido obtener información a escala local de las posibles variaciones de la densidad de estados del NbSe₂ en el estado de vórtices. Pero además, por el hecho de utilizar una punta superconductora, es posible obtener información sobre el acoplamiento de la función de onda de los condensados mediante la medida de la corriente Josephson. Dicha medida aporta información directa sobre las posibles variaciones locales del parámetro de orden superconductor, Δ .

Antes de proceder al estudio de la red de vórtices en NbSe₂ es necesario obtener la máxima información posible del mismo en una situación sin perturbación,

es decir, sin campo magnético aplicado. Veremos qué forma tiene la densidad de estados superconductora, si presenta o no evidencias del carácter multibanda de la superconductividad, así como también se discutirá el valor correspondiente de la corriente Josephson en tal situación.

5.2. Características del NbSe₂

5.2.1. Estructura cristalina

El diseleniuro de niobio es un material metálico que pertenece a la familia de los dicalcogenuros de los metales de transición. La fórmula general de estos compuestos es MX_2 , donde M es un metal de transición de los grupos $IV - VII$ y X corresponderá a Se, S ó Te. Los cristales de estos compuestos consisten en capas cada una de las cuales está formada por dos hojas de átomos del halógeno, X , con una hoja de átomos del metal, M , entre ambas. Los enlaces entre los átomos del metal y los del halógeno dentro de la capa son fuertes (predominantemente covalentes). Dependiendo de la disposición relativa de la dos hojas de los átomos de halógeno, se pueden obtener distintas estructuras cristalinas X-M-X: octaédrica, trigonal y hexagonal. Las distintas capas están unidas entre sí por débiles fuerzas de Van der Waals. Dichas interacciones dan lugar a varias formas de apilarlas a lo largo del eje perpendicular (eje c). De esta forma, se pueden tener distintas configuraciones que se definen mediante un número que indica el número de capas de la celda unidad y una letra que caracteriza el tipo de simetría cristalina. En nuestro caso el grupo elegido es el $2H$, que indica dos capas por celda unidad y simetría hexagonal. En la figura 5.1 se muestra esquemáticamente la estructura cristalina del $2H$ -NbSe₂.

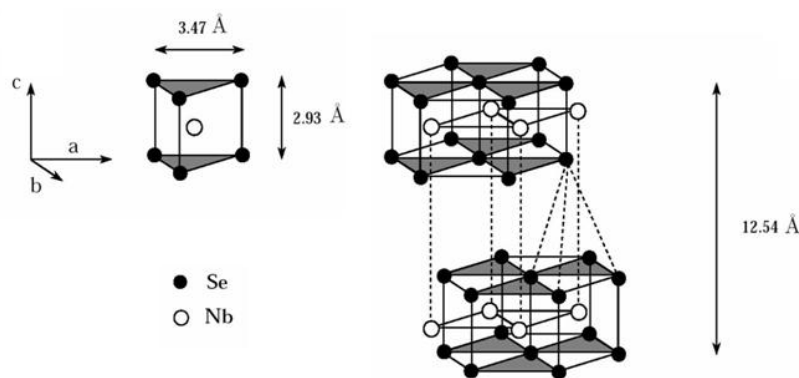


Figura 5.1: Diagrama esquemático de la celda unidad de $2H$ -NbSe₂.

5.2. Características del NbSe₂

Las débiles fuerzas de van der Waals confieren al cristal de un carácter pronunciadamente bidimensional, por lo que es posible obtener con suma facilidad grandes superficies planas, limpias e inertes.

5.2.2. Propiedades electrónicas

Superficie de Fermi

La superficie de Fermi de un compuesto es un mapa de la distribución de electrones, con energía E_F , en el espacio recíproco. Son estos electrones, los cercanos al nivel de Fermi, los que van a determinar las propiedades electrónicas y de transporte de un material. Con lo cual, conocer la superficie de Fermi de cualquier compuesto resulta de extrema relevancia.

La superficie de Fermi del NbSe₂ refleja el carácter bidimensional de su estructura cristalina, lo que confiere a este material propiedades electrónicas altamente anisótropas. Los estudios teóricos realizados [61], muestran que en el NbSe₂ hay tres bandas cruzando el nivel de Fermi que dan lugar a tres capas en la superficie de Fermi. En la figura 5.2 se representan estas tres capas de la superficie de Fermi en la Zona de Brillouin extendida (con un hexágono en el centro de cada figura se indica la primera zona de Brillouin). La primera banda deriva de los orbitales $4p$ del *Se* y da lugar a una pequeña capa en la superficie de Fermi, con carácter tridimensional, centrada alrededor del punto Γ . Esta banda contribuye tan sólo en un 5 % a la densidad de estados total y es la responsable de más de tres cuartas partes de la corriente total en la dirección perpendicular al plano (eje c). Las otras dos bandas derivan de los orbitales enlazantes y antienlazantes $4d$ del *Nb* y dan lugar a dos capas de la superficie de Fermi formadas por cilindros centrados en los puntos Γ y K con una pequeña dispersión a lo largo del eje c (2D), siendo ésta un poco mayor para la capa de la SF derivada de los orbitales enlazantes $4d$ del *Nb*.

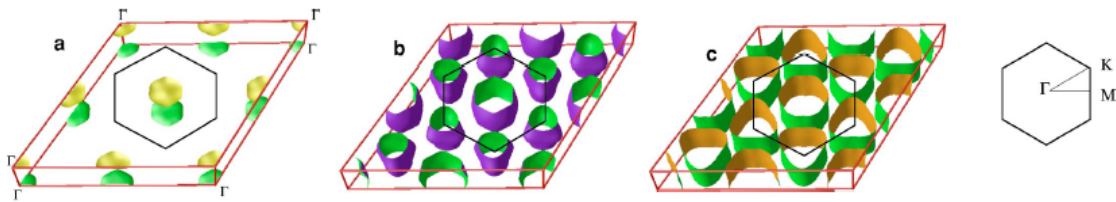


Figura 5.2: Capas de la superficie de Fermi del NbSe₂ obtenidas mediante cálculos teóricos por M.D. Johannes [61]. a) Superficie de Fermi derivada del selenio. b) y c) Superfies de Fermi derivadas, respectivamente, de las bandas enlazantes y antienlazantes del niobio [61].

Onda de densidad de carga

Una propiedad electrónica importante del NbSe₂ es la aparición, por debajo de una temperatura de 33 K, de una onda de densidad de carga, (CDW, de las siglas en inglés charge density wave), es decir, de una modulación bidimensional de la carga electrónica del material. Esta transición ha sido comprobada mediante diversas medidas macroscópicas como resistividad [62], difracción de neutrones [63] o capacidad calorífica [64].

Aunque no se sabe con exactitud el mecanismo que da lugar a la formación de la CDW, algunas teorías consideran que su aparición se debe a una inestabilidad en la superficie de Fermi llamada *nesting*¹. El vector de *nesting* conecta puntos sobre la superficie de Fermi con mismo valor de momento paralelo y con valores de momento perpendicular de signo opuesto. La presencia de *nesting* se relaciona con la aparición de distorsiones periódicas de la red que provocan la apertura de un gap en torno al nivel de Fermi reduciendo por tanto la energía electrónica del sistema y compensando la ganancia de energía debida a la distorsión. De esta forma, la existencia de zonas planas, aproximadamente paralelas, en la superficie de Fermi, sería la responsable de la existencia de ondas de densidad de carga en sistemas de baja dimensionalidad como el NbSe₂. Se puede entender este mecanismo mediante el modelo unidimensional propuesto en 1955 por Peierls [65].

En la figura 5.3 se muestra un esquema del argumento propuesto por Peierls. Si se supone un metal compuesto por una cadena unidimensional de n átomos, equiespaciados una distancia a y se considera un electrón por cada átomo, la relación de dispersión en energía será la indica en la figura 5.3. Los estados ocupados estarán dentro de la superficie de Fermi, y estarán a energías menores que E_F y vectores de onda menores que k_F . Si se abriera un gap a $k = \pm k_F$ entonces la energía de los estados ocupados por debajo de E_F se reduciría, disminuyendo por tanto, la energía total del sistema. Peierls señaló que pequeñas variaciones en las posiciones de la red atómica de la forma, $\delta u_n = \delta u \cos[Qz + \phi]$, con vector de onda (*nesting*) $Q = 2k_F$ y longitud de onda λ_{CDW} , darían lugar a la apertura de dicho gap. En cadenas unidimensionales metálicas, a bajas temperaturas, la energía elástica que conlleva modular las posiciones atómicas es menor que la energía ganada por los electrones de conducción.

¹*Nesting* se traduciría como anidado o encaje

5.2. Características del NbSe₂

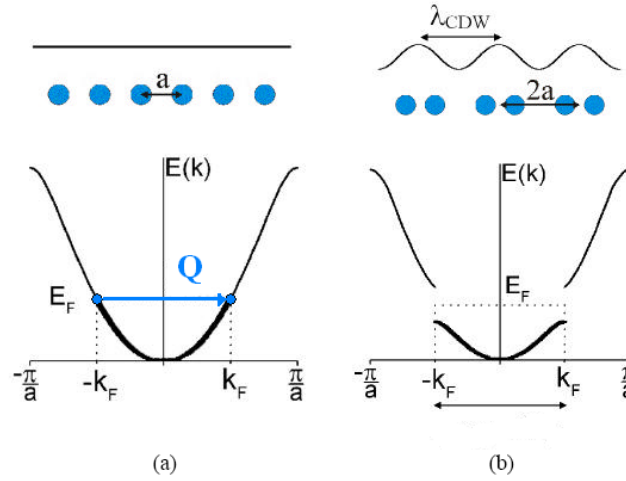


Figura 5.3: Concepto de onda de densidad de carga aplicado a una cadena unidimensional de n átomos. Se muestra la dispersión de la energía electrónica para un periodo a y $2a$ respectivamente. En a) la cadena posee periodo a , la superficie de Fermi se halla representada por dos puntos y posee un vector de nesting, Q . En b) la cadena posee periodo $2a$ y se abre un gap en k_F . Esta segunda configuración es energéticamente más favorable.

5.2.3. Propiedades superconductoras

Superconductividad multibanda

El NbSe₂ se caracteriza por transitar a estado superconductor a una temperatura de 7.2K. La realización de medidas macroscópicas de calor específico y conductividad térmica, [57, 58, 59], pusieron de manifiesto la existencia de una cierta anisotropía de las propiedades superconductoras en este material, indicando la presencia de al menos dos valores distintos de gap en la superficie de Fermi. Dicho carácter anisótropo se puso también de manifiesto con medidas de transmisión de la luz en películas delgadas de NbSe₂ de espesores entre 20 y 60 nm [66] que daban valores para el gap de 1.1meV, y medidas de uniones túnel [67] que proporcionaban un valor de 0.7meV.

En experimentos realizados con STM [68] se mostró que la densidad de estados del NbSe₂ no se correspondía con la esperada según la teoría BCS para un gap isótropo. Años más tarde, mediante medidas de espectroscopía de fotoemisión resuelta en ángulo (ARPES) [69], que dan información resuelta en el espacio de momentos acerca de la distribución de valores del gap en la superficie de Fermi, se obtuvo que, a una temperatura de 5.3K existían valores del gap próximos a 1meV en las capas de la superficie de Fermi que derivan del niobio, mientras que, ciertos puntos estudiados de la capa de la superficie de Fermi derivada del selenio, no mostraban presencia alguna de superconductividad. En el LBTUAM [60], mediante medidas de espectroscopía túnel

con STM, se obtuvo que una distribución de gaps con valores comprendidos entre 0.6-1.4 meV daba lugar a la densidad de estados correspondiente al NbSe₂ a una temperatura de 0.3K. En dicho experimento, se observó que la contribución de los gaps más pequeños a la distribución, se hacía nula por encima de una temperatura de 5K. A partir de dicha temperatura aparecía una contribución normal, sin gap, a la densidad total de estados, lo que estaría en total acuerdo con los experimentos de ARPES mencionados anteriormente.

En un reciente trabajo [70], el mismo grupo que realizó las medidas de ARPES, incluyó un análisis en más zonas del espacio de momentos, figura 5.4. Observaron que puntos en el espacio de momentos que presentaban un valor máximo del gap superconductor estaban directamente conectados por el vector de CDW. Dichos puntos también presentaban un acoplamiento electrón-fonón mayor, por lo que, se pone de manifiesto que la CDW podría favorecer la superconductividad.

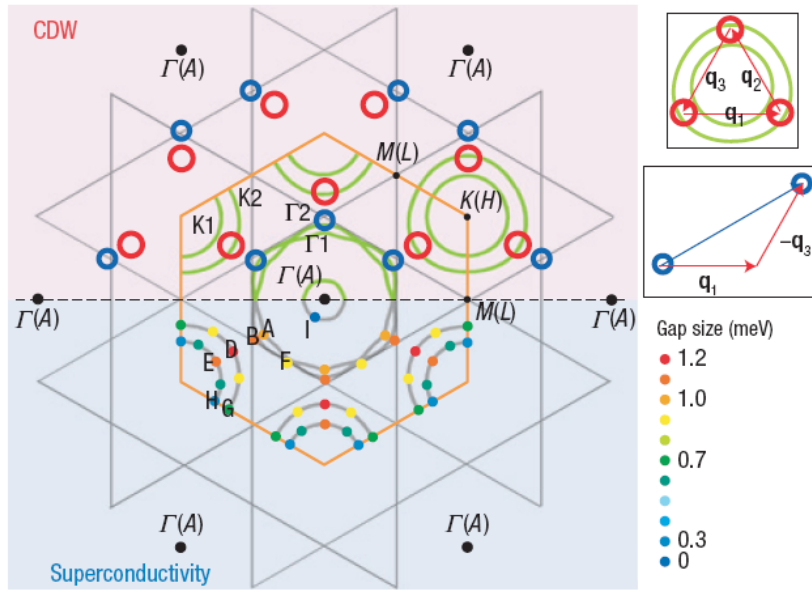


Figura 5.4: Mapa de los valores del gap superconductor para distintos k en la superficie de Fermi obtenido por Kiss et. al [70].

Red de vórtices

El NbSe₂ es un superconductor de tipo II y, como tal, al aplicar un campo magnético, H , aparece el denominado estado mixto o de vórtices. Los primeros experimentos realizados para el estudio de la red de vórtices en NbSe₂ fueron llevados a cabo por H.F. Hess et al. [21]. En dichos experimentos, utilizando un STM con

5.2. Características del NbSe₂

punta normal, obtuvieron la red de vórtices en NbSe₂ a una temperatura de 1.8K. Observaron que, en el centro del vórtice, la densidad de estados no era plana, sino que presentaba un acusado pico a voltaje nulo. Esta anomalía fue considerada en 1964 por Caroli, de Gennes y Matricon [22] quienes predijeron la presencia de estados localizados de cuasipartículas en el interior del vórtice. Dentro del vórtice, el parámetro de orden superconductor, $\Delta(r)$, se anula recuperando su valor Δ_0 (valor del gap a campo magnético nulo) asintóticamente a una distancia del orden de la longitud de coherencia, ξ , del mismo. Esta variación espacial del parámetro de orden superconductor da lugar a una situación equivalente de un pozo de potencial para las cuasipartículas.

Después de este experimento de H.F. Hess se llevaron a cabo varios estudios teóricos sobre la estructura electrónica del vórtice. Tal y como se señaló en el capítulo 2, J.D. Shore et al. [23] predijeron que al medir el espectro a cierta distancia del centro del vórtice aparecerían picos a voltajes cada vez mayores, que se corresponderían con estados localizados a energías mayores. Se puede decir que en cierto modo la posición en energía a la que aparece el estado localizado nos está dando información sobre la propia forma del pozo de potencial.

H.F. Hess et al. [71] repitieron sus experimentos a temperaturas inferiores, 50 mK, para conseguir una mejor resolución en energía y confirmaron que, efectivamente, el pico del estado localizado se desplazaba hacia energías mayores a medida que se alejaba del centro del vórtice (ver figura 5.5). Sin embargo, surgió un nuevo misterio: en esos últimos experimentos, H.F. Hess et al. observaron que si elaboraban una imagen de espectroscopía a voltaje cero (correspondiente a energía igual a E_F) los vórtices presentaban una peculiar forma de estrella, en vez de la esperada simetría axial. Además, encontraron que, a valores voltajes intermedios (correspondientes a valores entre E_F y Δ) se obtenía también la peculiar forma de estrella pero rotada 30° respecto a su orientación a voltaje cero.

F. Gygi y M. Schlüter [72] calcularon de forma auto-consistente la estructura electrónica de un vórtice aislado mediante el formalismo de Bogolobiu-de Gennes. Aunque dicho trabajo demuestra ciertas características de los resultados experimentales obtenidos por H.F. Hess, deja interrogantes sobre la relación de la mencionada forma de estrella y las variaciones anisótropas de la densidad de estados. Dicha relación se ha intentado explicar en términos de interacciones vórtice-vórtice [73], por la anisotropía del gap [74], de la anisotropía de superficie de Fermi o como una combinación de todos estos efectos [75] incluso se ha especulado sobre el posible papel que desempeñaría la onda de densidad de carga.

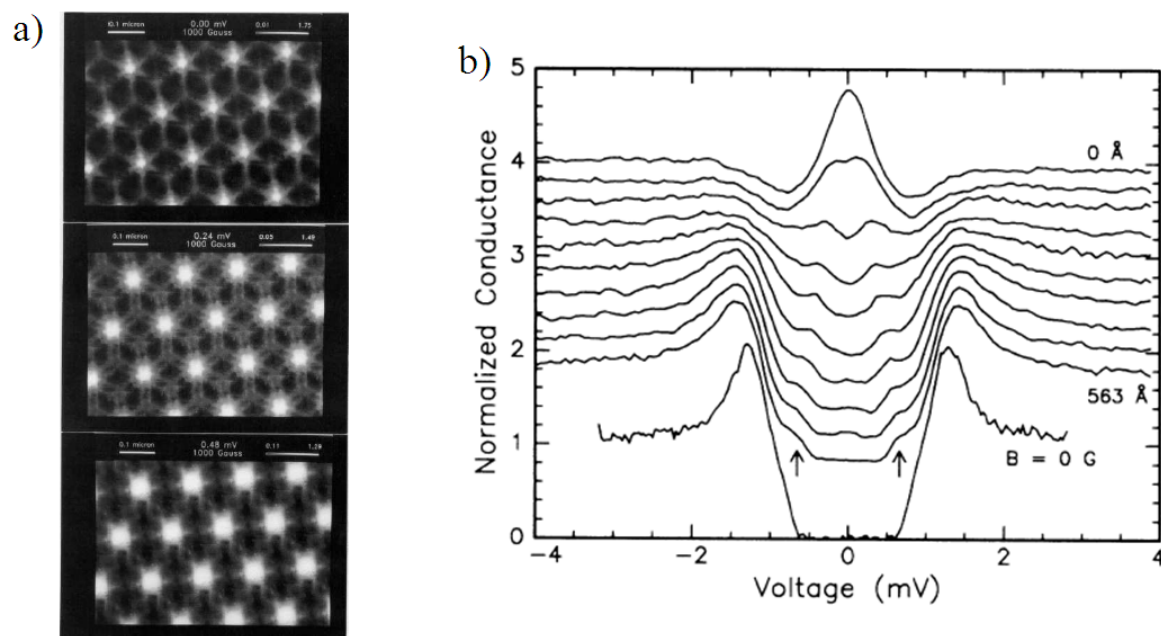


Figura 5.5: a) Mapas de conductancia a voltajes 0, 0.24 y 0.48 mV respectivamente para un campo aplicado de 100 mT obtenidos por H.F. Hess et al. [71]. En la imagen de espectroscopía correspondiente a 0mV se puede observar la peculiar forma de estrella. En la imagen correspondiente a 0.48mV los rayos de la estrella aparecen girados 30° respecto a la orientación obtenida en la correspondiente a 0mV. b) Estados electrónicos ligados en el núcleo del vórtice. En el centro del vórtice (0Å) se observa un pico situado a 0mV, a medida que la distancia al centro aumenta, los picos se desplazan hacia voltajes mayores.

En nuestro estudio de la red de vórtices vamos a analizar el problema teniendo en cuenta el carácter multibanda presente en el NbSe₂.

5.3. Estudio de las propiedades superconductoras

5.3.1. Densidad de estados del NbSe₂

Después de haber realizado la correspondiente preparación y caracterización de la punta superconductora tal y como se indicó en capítulos previos, se estará en las condiciones adecuadas para poder obtener la densidad de estados del material que se desee estudiar. Lo primero que se hace, una vez que se desplaza el portamuestras de forma que la punta de plomo queda encima de la superficie NbSe₂, es comprobar la calidad topográfica de la zona. Para ello, ha de ser posible obtener imágenes de varios cientos de nanómetros de lado donde se observen superficies atómicamente planas, figura 5.6.

5.3. Estudio de las propiedades superconductoras

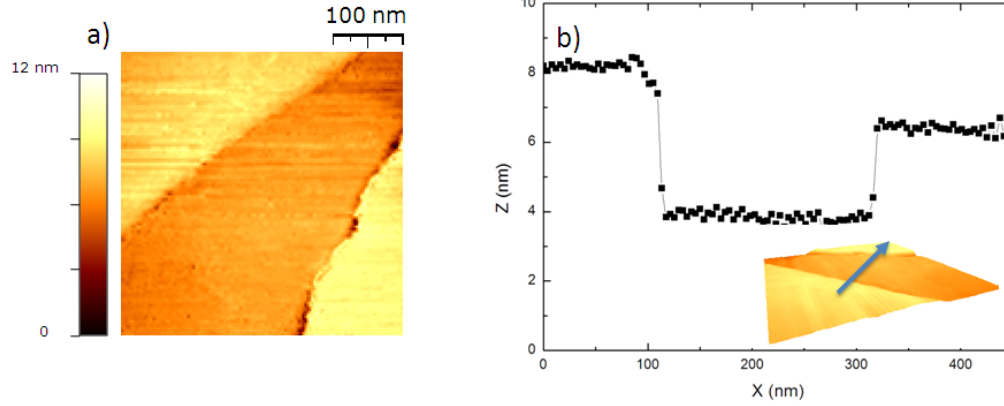


Figura 5.6: a) Imagen de topografía de NbSe_2 de $400 \times 400 \text{ nm}^2$ tomada en modo corriente constante a un voltaje de 10mV. b) Perfil de alturas a lo largo de la línea indicada por la flecha.

Se comprueba que en dichas zonas, al tomar imágenes de topografía de dimensiones inferiores, es posible la observación de la red atómica. En la figura 5.7, se muestran imágenes de topografía tomadas a una temperatura de 0.3K y 300K respectivamente.

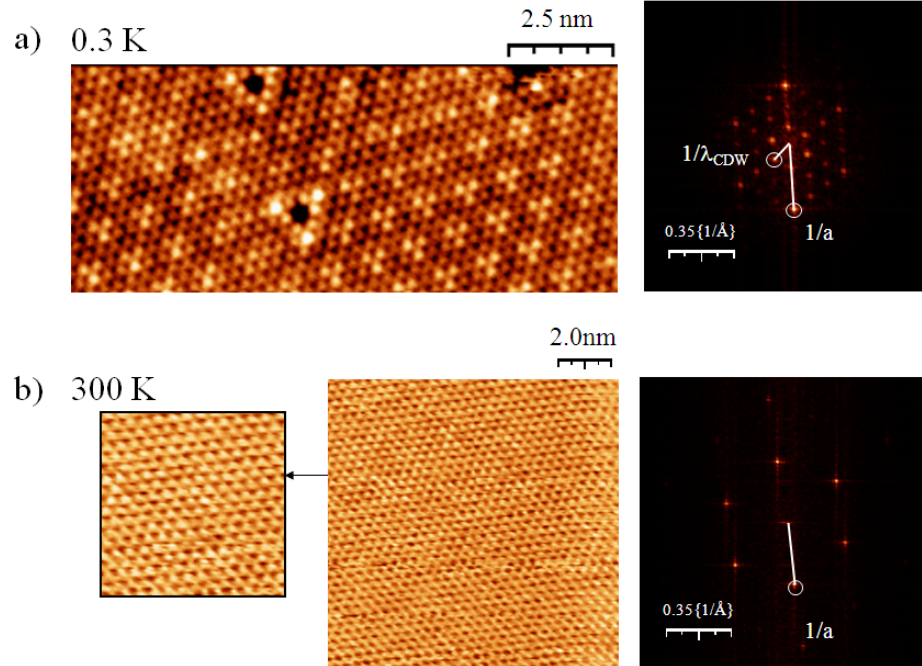


Figura 5.7: a) Imagen de topografía a corriente constante tomada a una temperatura de 0.3K en la que se observa la presencia de la CDW. Se muestra también la correspondiente transformada de Fourier. b) Imagen de topografía a corriente constante tomada a una temperatura de 300K. Únicamente se observa la modulación atómica. Se muestra un zoom de tamaño $5.5 \times 5.5 \text{ nm}^2$ y la correspondiente transformada de Fourier.

En ambas podemos observar la presencia de átomos dispuestos con simetría hexagonal y con una distancia entre ellos de aproximadamente 0.35 nm (a , parámetro de red). En la imagen de topografía tomada a una temperatura de 0.3K se observa, además de la señal correspondiente a los átomos, una modulación con período $3a$ a lo largo de todas las direcciones cristalinas. Esta modulación se debe a que, a esa temperatura, se ha desarrollado la CDW. Por el contrario, en la imagen de topografía tomada a 300K únicamente se observa la red atómica, ya que la CDW todavía no se ha desarrollado. En la figura 5.7 se muestran también las correspondientes transformadas de Fourier de ambas imágenes.

Una vez que se ha comprobado que la superficie presenta las características esperadas para el NbSe₂, se procede al estudio espectroscópico del material. En la figura 5.8 se muestra una curva de conductancia medida a una resistencia túnel de 1M Ω y a una temperatura de 0.3K.

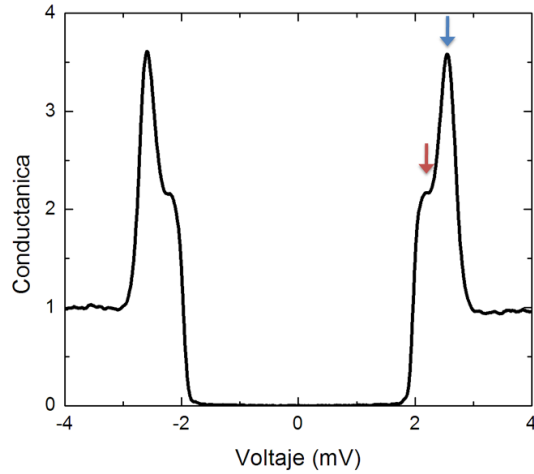


Figura 5.8: Curva de conductancia Pb-NbSe₂ medida a una resistencia túnel de 1M Ω y a una temperatura de 0.3K. La flecha azul indica la posición del pico de cuasipartículas situada a $\pm(\Delta_{Punta} + \Delta_{Muestra})$, la flecha roja indica la presencia de una peculiar estructura a 2.1 mV.

Lo primero que nos llama la atención de esta curva de conductancia es que, como ya se avanzó, no se corresponde con la curva esperada para dos superconductores caracterizados por una densidad de estados BCS y un único gap. Si así fuera, se tendría un pico de cuasipartículas muy afilado a una energía igual a $\pm(\Delta_{Punta} + \Delta_{Muestra})$. Por el contrario, observamos que el pico de cuasipartículas, situado a un voltaje de aproximadamente 2.6mV, aparece bastante redondeado. Además, observamos la presencia de una cierta estructura (señalada con una flecha roja en la figura 5.8) a un voltaje de aproximadamente 2.2mV.

5.3. Estudio de las propiedades superconductoras

Tal y como se mostró en el capítulo 4, la densidad de estados de la punta de plomo se caracteriza por una densidad de estados dada por la teoría BCS caracterizada por una distribución de gaps centrada en 1.35 meV y de anchura 30 eV. Así que, la responsable de la estructura que aparece aproximadamente a 2.2 mV será la densidad de estados del NbSe₂. Recordemos que la curva de conductancia se corresponde con la convolución de la densidad de estados de ambos electrodos, así que, sustrayendo el valor del gap de la punta de plomo se tiene que, el hecho de que en la curva de conductancia se vean estructuras a 2.6 y 2.2 mV, se traduce en la existencia de estructuras en la densidad de estados del NbSe₂ a energías de aproximadamente 1.2 y 0.8 meV.

Como ya se ha comentado previamente, diversas medidas realizadas con distintas técnicas en este material pusieron de manifiesto su carácter multibanda. El hecho de que el material presente superconductividad multibanda implica que distintas bandas de la superficie de Fermi presentarán distintas contribuciones a la superconductividad. Dado que a partir de la curva de conductancia hemos obtenido la existencia de dos estructuras en la densidad de estados del NbSe₂ a energías de aproximadamente 1.2 y 0.8 meV podríamos considerar la existencia de dos bandas distintas responsable de dichas estructuras. La banda asociada a la mayor energía la denotaremos por *BG* y la correspondiente a la menor energía por *BP*. En una primera aproximación podríamos suponer la contribución más sencilla de cada una de las bandas a la densidad de estados total del NbSe₂, es decir, dos distribuciones de gaps simétricas. En tal caso, la densidad de estados del NbSe₂ así generada, convolucionada con la densidad de estados de la punta de plomo, reproduce la curva experimental obtenida (figura 5.9) .

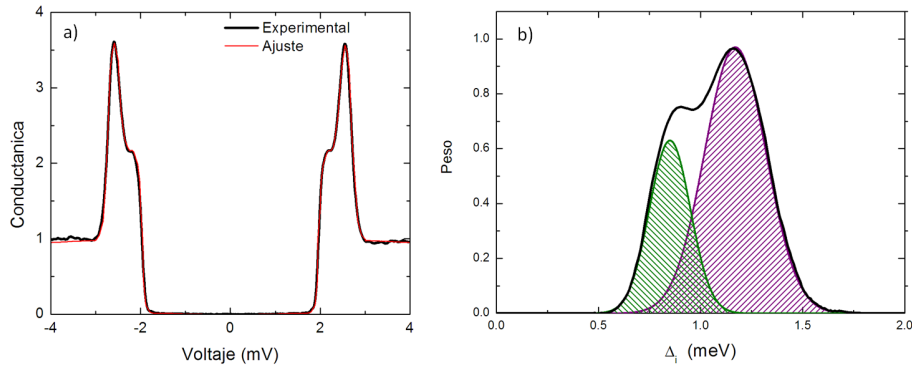


Figura 5.9: a) Curva experimental de conductancia Pb-NbSe₂ a 0.3K, en negro, y en rojo la obtenida a partir de la convolución de la densidad de estados de la punta de plomo y la densidad de estados correspondiente a la distribución de gaps propuesta en b). Se tienen dos contribuciones diferentes correspondientes a las distintas bandas, BG (morado) y BP (verde).

Como ya se ha comentado en capítulos anteriores, las curvas de conductancia recogen información de casi la totalidad de la superficie de Fermi, por eso podemos observar la contribución de cada una de las bandas. Ahora bien, ¿podemos ser capaces de obtener cuál es la verdadera contribución correspondiente a cada banda?

Si registramos las curvas de conductancia en función de la temperatura (figura 5.10) observamos que, a una temperatura de 7.2K tanto la punta de plomo como la muestra de NbSe₂ (T_c) dejan de ser superconductoras. Pero lo más relevante es que, a altas temperaturas (cercanas a T_c), dejamos de observar en la curva de conductancia la estructura debida a la banda *BP*. Podíamos suponer que esto es debido a que, según aumenta la temperatura, las excitaciones térmicas comienzan a ser más importantes y nos impiden verlo, pero, tal y como se indicó previamente, las medidas de ARPES [69] señalan que, a temperaturas superiores a 5K, solamente hay gap abierto en una de las bandas. Teniendo esto en cuenta, podemos suponer que, a una temperatura lo suficientemente alta, solamente una de las bandas contribuye a la superconductividad.

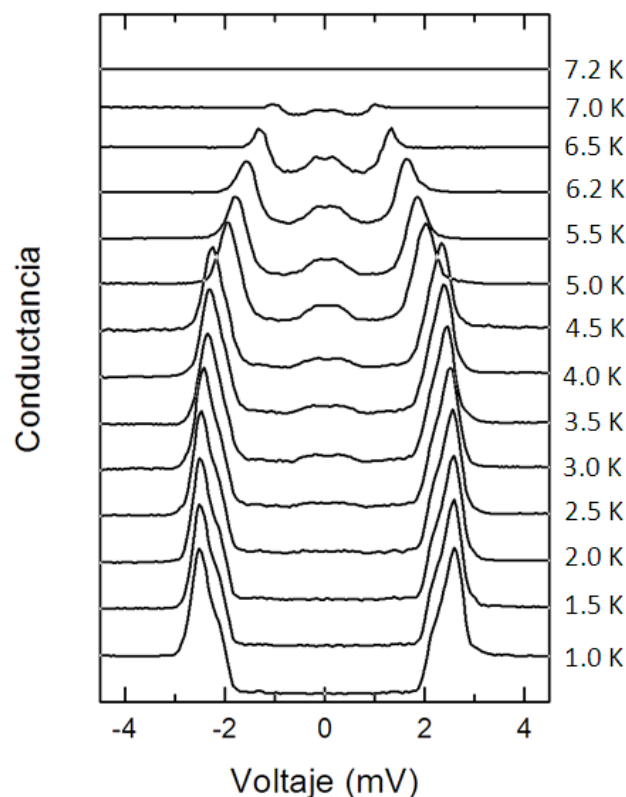


Figura 5.10: Evolución con la temperatura de las curvas de conductancia Pb-NbSe₂. A una temperatura de 7.2K la curva de conductancia medida es completamente plana, lo que indica que, a dicha temperatura, tanto la muestra como la punta dejan de ser superconductoras.

5.3. Estudio de las propiedades superconductoras

Nos fijamos en la curva de conductancia medida a 6.2K y consideraremos que, a dicha temperatura, solamente la banda correspondiente a energías mayores, BG , contribuye a la superconductividad. Podemos suponer que dicha banda va a seguir el comportamiento predicho según la teoría BCS para la evolución de Δ con la temperatura para una temperatura crítica de 7.2K. De esta forma, generamos la distribución de gaps correspondiente a 6.2K evolucionando, según la teoría BCS, la propuesta a 0.3K para la banda BG .

Al convolucionar la densidad de estados correspondiente a la distribución de gaps así generada con la densidad de estados de la punta de plomo a 6.2K, observamos que no es posible ajustar adecuadamente la curva experimental. Sin embargo, si en la distribución de gaps propuesta para la banda BG a 6.2K se introduce una cierta asimetría, ϵ , consistente en extender uno de los lados de la gaussiana hacia valores de menor energía, es posible ajustar perfectamente la curva experimental, figura 5.11. El hecho de que la distribución presente esta asimetría hacia valores de menor energía esta en perfecto acuerdo con los resultados obtenidos por ARPES.

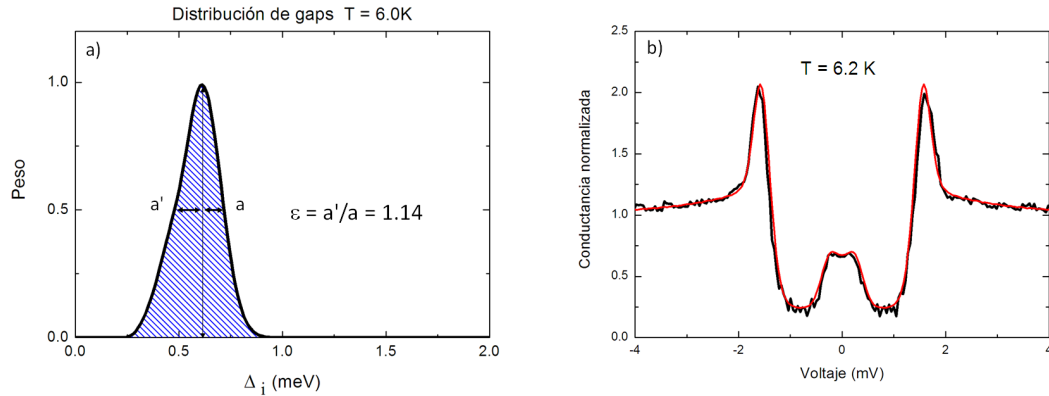


Figura 5.11: a) Distribución de gaps correspondientes a la banda BG a 6.2K. b) En negro la curva experimental medida y en rojo la obtenida mediante la convolución de la densidad de estados de la punta de plomo y la densidad de estados generada a partir de la distribución de gaps mostrada en a).

Por lo tanto, hemos obtenido que a una temperatura de 6.2K únicamente una de las dos bandas, la banda BG , contribuye a la superconductividad, y se caracteriza por una distribución gaussiana asimétrica de gaps. Teniendo esto en cuenta, volvamos a la curva de conductancia a 0.3K en la que se tiene la contribución de las dos bandas. Hacemos evolucionar con la temperatura, siguiendo la teoría BCS, la distribución asimétrica obtenida a 6.2K hasta 0.3K. La distribución asimétrica así generada no consigue reproducir la curva de conductancia experimental correspondiente a 0.3K,

debido a que, como ya he apuntado, ha dicha temperatura sí que existe contribución de la otra banda, la banda *BP*. Observamos que lo que tenemos que añadir a esta distribución asimétrica para conseguir reproducir la curva de conductancia experimental de 0.3K es una distribución simétrica pero con mucho menos peso que la correspondiente a *BG*, figura 5.12.

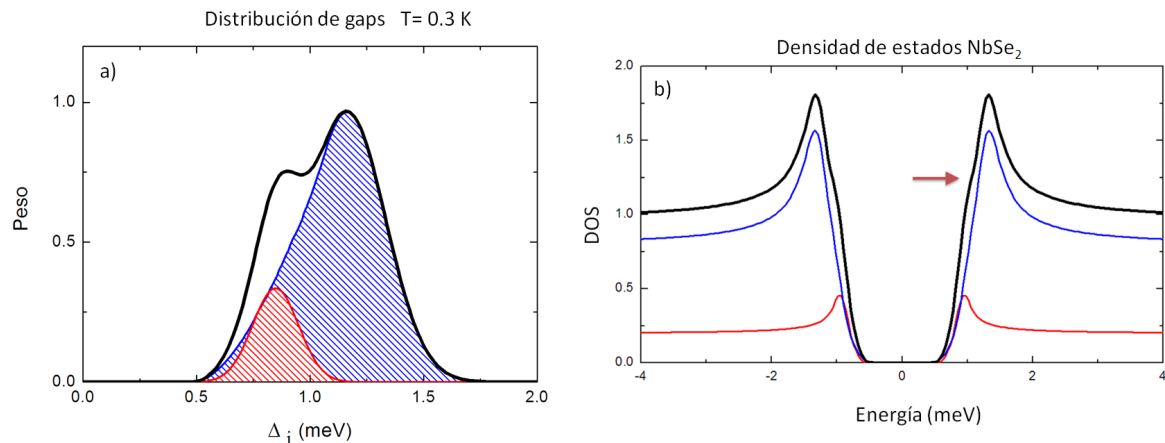


Figura 5.12: a) En negro la distribución de gaps total correspondiente a la densidad de estados del NbSe₂ a 0.3K, y en rojo y azul las contribuciones correspondientes a cada banda, *BG* y *BP* respectivamente. b) En negro la densidad total de estados correspondiente al NbSe₂ a una temperatura de 0.3K. En rojo y azul la contribución a la densidad de estados de cada una de las bandas.

De esta forma, hemos sido capaces de separar exactamente la contribución de cada banda, *BG* y *BP*, a la densidad de estados total. A 0.3K la banda *BP* contribuye con una distribución gaussiana simétrica de gaps centrada aproximadamente en 0.8meV; a este valor central de la distribución le denotaremos Δ_{BP} . La distribución se extiende aproximadamente desde 0.5 hasta 1.1meV. La contribución de la banda *BP* supone tan solo un 20 % de la distribución total de gaps. Por otro lado, a 0.3K, la banda *BG* contribuye con una distribución de gaps gaussiana asimétrica centrada entorno a 1.2meV, que denotaremos Δ_{BG} , que se extiende en energía desde 0.5 hasta 1.6meV.

Una vez obtenida la contribución de cada banda a una temperatura de 0.3K, estudiamos su evolución en función de la temperatura. Según propusimos, la distribución correspondiente a la banda *BG* evolucionará según la teoría BCS para una temperatura crítica dada de 7.2K. Por lo tanto, para seguir la evolución de la contribución de cada una de las bandas, hacemos evolucionar con la temperatura la distribución de gaps correspondiente a la banda *BG* y vemos que distribución pequeña debida a la banda *BP* debemos añadir para ajustar las curvas experimentales correspondientes a cada temperatura. El resultado obtenido se muestra en la figura 5.13. En dicha figura

5.3. Estudio de las propiedades superconductoras

se ha representado la evolución del valor central de las distribuciones de cada una de las bandas en función de la temperatura, es decir, $\Delta_{BG}(T)$ y $\Delta_{BP}(T)$. Además, se ha marcado con zona sombreada la anchura a media altura de cada una de las distribuciones. Observamos que, para temperaturas superiores a 6K, ya no es necesaria la contribución de la banda *BP* para ajustar las curvas experimentales.

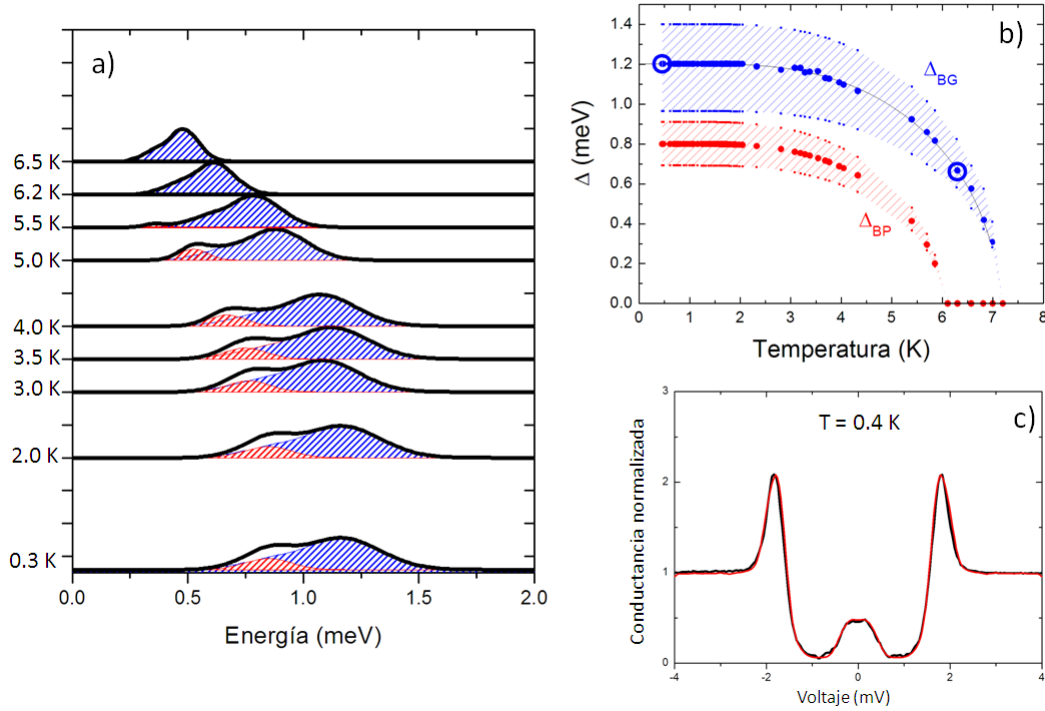


Figura 5.13: a) Evolución en función de la temperatura de la distribución de gaps total (en negro) y de cada una las bandas, *BG* y *BP* en azul y en rojo respectivamente. b) Evolución del valor central y de la anchura a media altura de las distribuciones correspondientes a las bandas *BG* y *BP*. c) En negro, la curva de conductancia experimental obtenida a una temperatura de 4K y en rojo, la curva generada a partir de la convolución de la densidad de estados de la punta de plomo a 4K y de la densidad de estados obtenida a partir de la distribución de gaps correspondiente a dicha temperatura (mostrada en a).

Este comportamiento de las bandas obtenido, recuerda bastante al propuesto por Suhl, Matthias y Walker [26] para el caso de un superconductor multibanda de dos bandas prácticamente independientes con una dispersión débil entre las mismas (figura 5.14). Por otro lado, el hecho de que las anchuras de cada una de las bandas, se hagan cada vez más pequeñas según se aumenta la temperatura, indican que el origen de dichas anchuras es debido a la anisotropía de los valores del gap existente en cada banda.

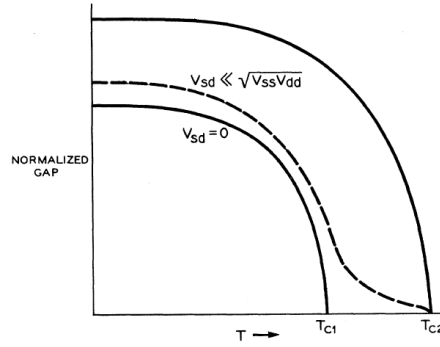


Figura 5.14: Dependencia con la temperatura del gap para dos superconductores de dos bandas. En el primer caso se obtienen dos transiciones con dos T_c distintas. Sin embargo, en el segundo caso, línea discontinua, el valor y la dependencia del gap menor con la temperatura será diferente [26]

5.3.2. Medida de la corriente Josephson

Como se ha demostrado en el apartado anterior, el NbSe₂ es un superconductor multibanda en el que las dos bandas se pueden considerar prácticamente independientes. Queremos determinar si por el hecho de que el superconductor sea multibanda se observará algún tipo de peculiaridad en la medida de la corriente Josephson.

Tal y como se discutió en capítulos anteriores, el valor de la corriente Josephson medido es mucho menor que lo esperado debido a los fenómenos de fluctuaciones de la fase y al hecho de que la unión Josephson se encuentra en un ambiente experimental real. En el capítulo anterior obtuvimos que mediante el modelo de Ivanchenko y Zilberman podemos dar cuenta de dichos efectos mediante dos parámetros, Z_{env} y T_n , que en nuestro caso poseen valores de $Z_{env} = 3 \text{ k}\Omega$ y $T_n = 7 \text{ K}$. Dado que nuestro entorno experimental es igual en todos los experimentos, consideraremos estos mismos valores de los parámetros para el experimento de la medida de la corriente Josephson en el NbSe₂.

A una temperatura de 0.3K en un punto fijo de la superficie, registramos curvas de espectroscopía desde resistencias, R_N , del orden de $M\Omega$ hasta el contacto atómico (del orden de $10 \text{ k}\Omega$). Esto lo repetimos en varias zonas de la muestra. En la figura 5.15 se representa la evolución de la corriente Josephson medida frente a $1/R_N$. En dicho gráfico se muestra también la evolución que se obtuvo cuando se realizaron estas mismas medidas con punta y muestra de plomo y su correspondiente ajuste, en trazo continuo, según el modelo de Ivanchenko-Zilberman para los valores de los parámetros T_n y Z_{env} anteriormente mencionados.

Lo primero que nos llama la atención es que, a pesar de que tanto NbSe₂ poseen valores similares de temperatura crítica y de gap (el valor central de la banda BG , Δ_{BG} , es aproximadamente 1.2meV a 0.3K), el valor de la corriente Josephson medida en Pb-

5.3. Estudio de las propiedades superconductoras

NbSe₂ es menor que en Pb-Pb. Este hecho se debe a que, mientras que en el plomo se tiene una distribución de gaps centrada en 1.35meV y con una anchura de 30eV, es decir, mucho menor que el valor del gap, en el NbSe₂, según he demostrado, se tiene una distribución total de gaps que se extiende desde 0.5 hasta 1.5 meV aproximadamente. Según se extrae del formalismo de Ivanchenko y Zilberman, cuanto más pequeño sea el valor de Δ más reducido se verá el valor de la corriente Josephson medida.

Así que si consideramos la corriente Josephson total como la suma de las contribuciones de cada valor de gap, Δ_i , de la distribución, ponderada con su peso respectivo, α_i , se tiene que:

$$E_{J_i} = \frac{\hbar}{e^2 R_N} \frac{\Delta_{Pb} \Delta_i}{\Delta_{Pb} + \Delta_i} K \left(\left| \frac{\Delta_{Pb} - \Delta_i}{\Delta_{Pb} + \Delta_i} \right| \right)$$

$$I_{c_i} = \frac{2e}{\hbar} E_{J_i}$$

$$I_{IZ_i} = I_{c_i} \operatorname{Im} \left[\frac{I_{1-iV/V_p}(E_{J_i}/k_B T_n)}{I_{-iV/V_p}(E_{J_i}/k_B T_n)} \right]$$

$$I_{Total} = \frac{\sum_i \alpha_i I_{IZ_i}}{\sum_i \alpha_i}$$

Si hacemos este cálculo para distintos valores de R_N considerando la distribución total de gaps obtenida para el NbSe₂, se tiene que, los valores así calculados siguen bastante bien la evolución observada experimentalmente, figura 5.15.

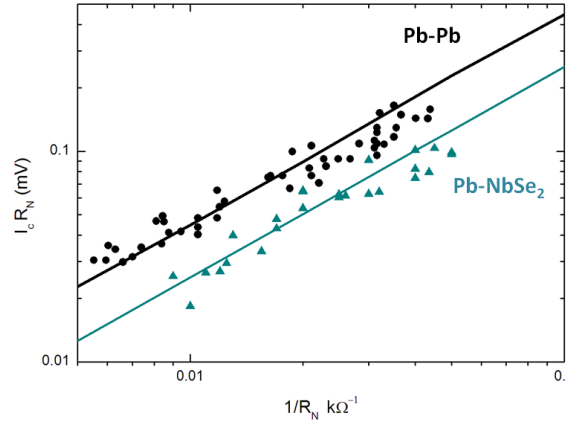


Figura 5.15: Con símbolos negros, el valor de la corriente Josephson medida con punta y muestra de plomo en función del inverso de la resistencia, $1/R_N$. Con trazo continuo se representa la evolución teórica obtenida según el modelo de Ivanchenko-Zilberman. Con símbolos azules, esta misma evolución pero para punta de plomo y muestra de NbSe₂ y, en trazo continuo, la evolución teórica según el modelo de Ivanchenko-Zilberman considerando la distribución de gaps existente en el NbSe₂.

El cálculo anterior lo hemos hecho considerando la distribución total de gaps, ahora bien, dado que conocemos exactamente la contribución de cada banda, podemos calcular cómo contribuyen a la corriente Josephson cada una de las bandas (figura 5.16). Consideremos una $R_N = 50k\Omega$. Como ya se señaló anteriormente, cuanto más pequeño sea el valor de Δ_i menor será la corriente Josephson medida. Esto se traduce en que, mientras que la distribución correspondiente a la banda *BG* constituía, según se señaló, un 20 % de la distribución total de gaps, su contribución a la corriente Josephson total supone tan solo un 10 % del total.

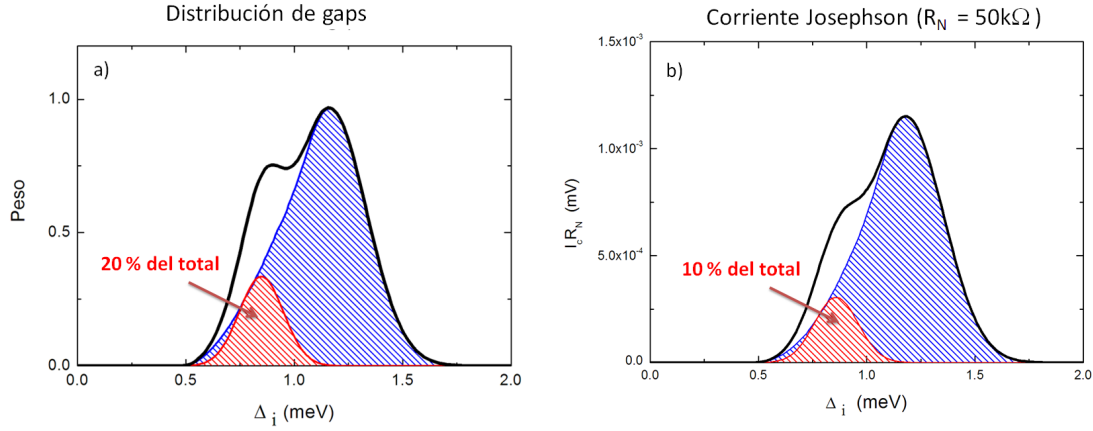


Figura 5.16: a) En negro, la distribución de gaps total correspondiente al NbSe₂ a una temperatura de 0.3K y en azul y rojo, las contribuciones correspondientes a las bandas *BG* y *BP*. b) Contribución (obtenida a partir del modelo de Ivanchenko-Zilberman) de cada una de las bandas a la corriente Josephson total. El hecho de que la distribución de gaps correspondiente a la banda *BP* se encuentra a valores de energías más pequeños hace que su contribución a la corriente Josephson se vea más afectada, de forma que, aunque contribuya un 20 % a la distribución total de gaps, su contribución a la corriente Josephson medida total será tan solo de un 10 %.

Por lo tanto, de nuestro estudio de la corriente Josephson en el NbSe₂ podemos concluir que, el comportamiento bidimensional del material no está afectando el solapamiento de las funciones de onda y es posible la observación de la corriente Josephson sin ningún tipo de problema. El hecho de que la densidad de estados superconductora del NbSe₂ se corresponda con una distribución de gaps hace que el valor esperado para la corriente Josephson se vea reducido si se compara con un superconductor que presente valores de temperatura crítica y gap similares. Hemos obtenido que la contribución a la corriente Josephson de la banda *BP* constituye tan sólo un 10 % del total.

5.3. Estudio de las propiedades superconductoras

5.3.3. Espectroscopía Josephson de barrido a escala atómica

En el apartado anterior se ha mostrado el valor de la corriente Josephson medido para diferentes valores de resistencia y se ha obtenido cómo contribuyen cada una de las bandas al mismo. Dado que, gracias al uso de puntas atómicamente afiladas podemos obtener imágenes con resolución atómica, nos preguntamos si sería posible observar algún tipo de variación espacial del valor de la corriente Josephson a escala atómica. Para ello, a 0.3K y para una resistencia $R_N=75\text{k}\Omega$, obtenemos una imagen de topografía de 4nm de lado, donde además de la resolución atómica es posible la observación de la CDW. En dicha imagen, realizamos medidas espectroscópicas tomando en cada punto de la imagen de topografía una curva IV. A partir de dichas medidas elaboramos los correspondientes mapas de conductancia para distintos valores de voltaje tal y como se muestra en la figura 5.17

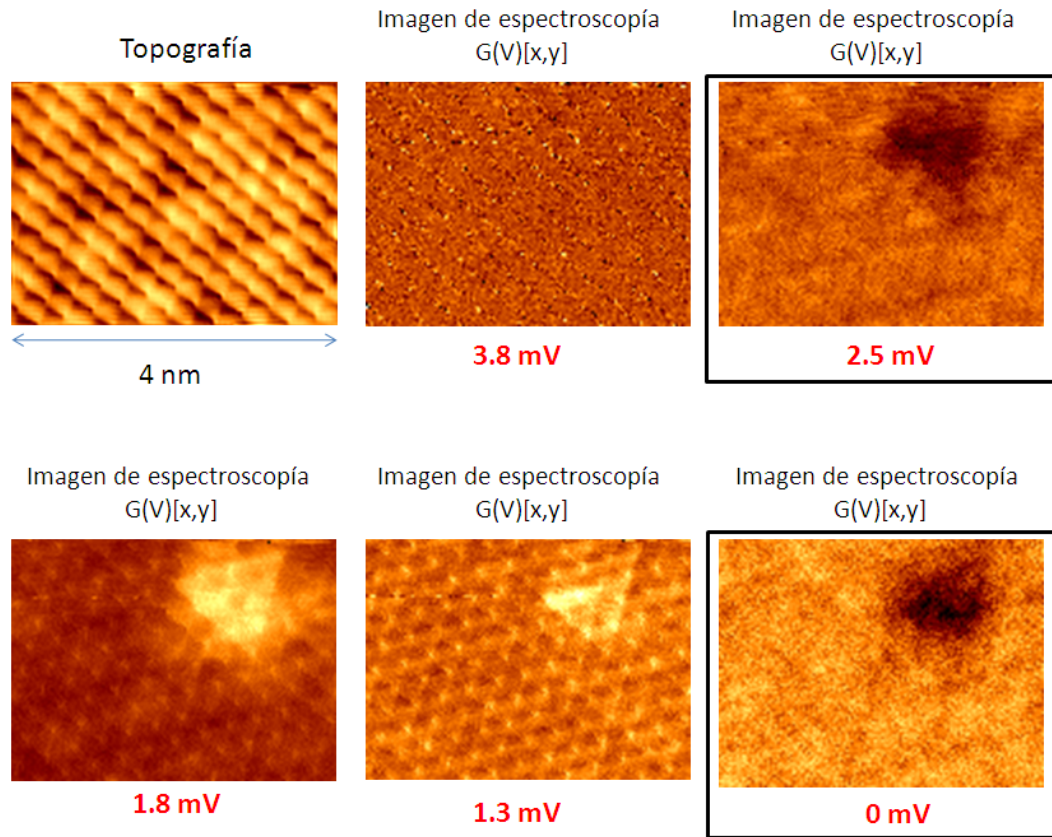


Figura 5.17: Imagen de topografía de NbSe_2 de 4nm de lado en la que se observa claramente resolución atómica y la presencia de la CDW. Imágenes espectroscópicas que muestran la variación espacial del valor de la conductancia a diferentes valores de voltaje. La imagen obtenida a voltaje igual a 0mV es la imagen debida a la corriente Josephson.

En la figura anterior, puede observarse que, para valores de voltaje mayores que el correspondiente a la posición del pico de cuasipartículas, en la imagen de espectroscopía (la correspondiente a 3.8mV) no se observa contraste alguno. Sin embargo, en la imagen de espectroscopía elaborada al voltaje en el que se encuentra el pico de cuasipartículas, 2.5mV, se observa una forma triangular en la que el valor de la conductancia a dicho voltaje es menor que en el resto de la imagen. A voltajes inferiores, 1.8mV y 1.3mV, se sigue observando dicha forma triangular pero además aparece una clara correlación entre la imagen de topografía y la de espectroscopía, de forma que en ambas imágenes es posible distinguir resolución atómica. Tal y como demostraron I.Guillamón et al. [76], las variaciones espaciales de la densidad de estados del NbSe₂ obtenidas a escala atómica están relacionadas con las variaciones en la superficie de Fermi del gap superconductor. Si ahora nos fijamos en la imagen de espectroscopía correspondiente a $V=0\text{mV}$, es decir, debida a la corriente Josephson, observamos que dicha imagen es muy parecida a la obtenida a 2.5mV. Es decir, de nuevo se obtiene una forma triangular en la que el valor de la corriente Josephson es menor que en el resto de la imagen. Si comparamos la curva de conductancia correspondiente a dicha zona triangular con la del resto de la imagen observamos que difieren bastante, figura(5.18).

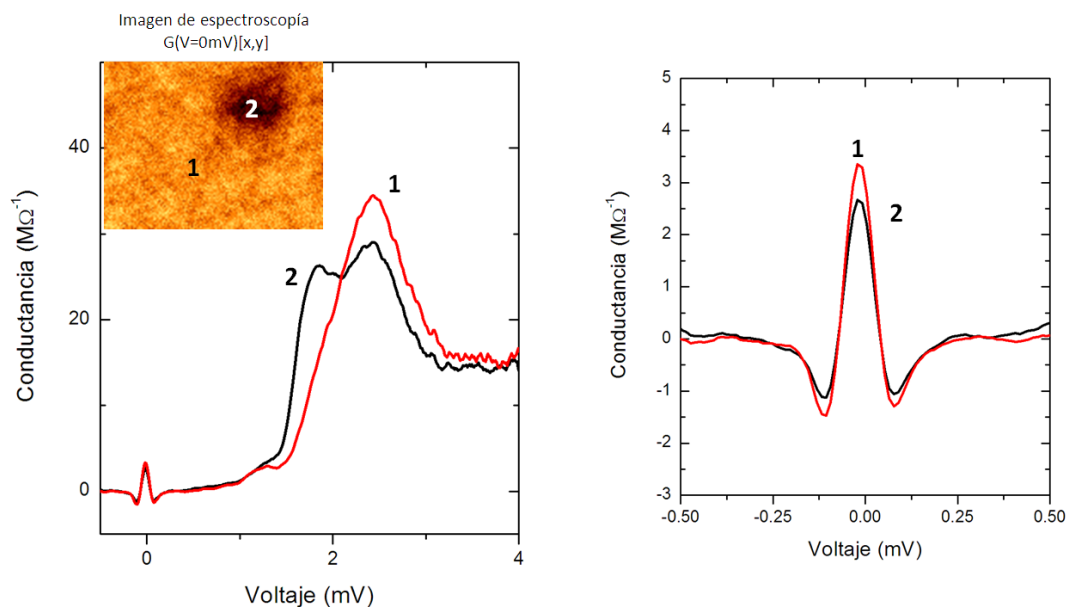


Figura 5.18: a) Curvas de conductancia correspondientes a las zonas indicadas. b) Zoom a voltajes cercanos a cero de las curvas de conductancia mostradas en a). Puede observarse la diferencia del valor del pico Josephson en ambas.

5.4. Estudio de la red de vórtices de NbSe₂ con punta superconductora

En la zona triangular, que podemos asociar a la presencia de algún tipo de defecto, la contribución de la banda BG a la curva de conductancia es mucho menor que en el resto de la imagen. Sin embargo, lo especialmente relevante es que en la imagen de espectroscopía Josephson de barrido a escala atómica se pone de manifiesto que precisamente en esa zona la corriente Josephson es menor.

Por lo tanto, podemos afirmar que el condensado superconductor de la punta se acopla principalmente con el condensado superconductor del NbSe₂ correspondiente a la banda BG.

5.4. Estudio de la red de vórtices de NbSe₂ con punta superconductora

Tal y como se ha descrito en los apartados anteriores, hemos comprobado que en el NbSe₂ están presentes dos bandas prácticamente independientes BG y BP. Por otro lado, se sabe que, cuando se aplica campo magnético a un superconductor de tipo II, aparece el llamado estado mixto o de vórtices. En dicho estado, el parámetro de orden superconductor, Δ , decae a lo largo de una distancia igual a su longitud de coherencia hasta anularse por completo en el centro del vórtice. Nos preguntamos entonces ¿qué es lo que ocurrirá en el NbSe₂ en el estado de vórtices?

Como ya se ha mencionado anteriormente, la red de vórtices en NbSe₂ fue visualizada hace tiempo con STM por H.F. Hess et al. [21, 71, 68]. Queremos investigar qué peculiaridades presentan los vórtices en este material por el hecho de ser un superconductor multibanda de bandas prácticamente independientes.

Existe una expresión que relaciona el valor del gap de un superconductor, Δ , con su longitud de coherencia, ξ , y con su velocidad de Fermi, v_F :

$$\xi = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta} \quad (5.1)$$

Mediante una argumentación sencilla podríamos considerar una longitud media para cada banda asociada con sus correspondientes valores centrales, Δ_{BG} (típicamente 1.2meV) y Δ_{BP} (típicamente 0.8meV) respectivamente. Según demostraron medidas de calor específico [59], la velocidad de Fermi de las bandas presentes en el NbSe₂ son muy similares, de forma que, la longitud de coherencia asociada a la banda BP será mayor que la correspondiente a la banda BG:

$$\xi_{BP} \propto \frac{1}{\Delta_{BP}}, \quad \xi_{BG} \propto \frac{1}{\Delta_{BG}} \quad \rightarrow \quad \xi_{BP} > \xi_{BG}$$

Así que, si se tuvieran dos bandas independientes cada una de ellas con un único valor de Δ , se tendrían dos vórtices, dos pozos, coexistiendo. Cada uno de ellos vendría caracterizado por su longitud de coherencia respectiva, figura 5.19. Sin embargo, la situación podría ser mucho más complicada ya que se podría dar la situación de que una banda, o ambas, presentasen anisotropía.

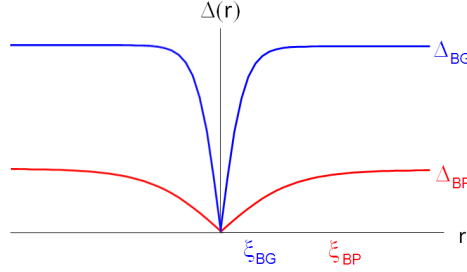


Figura 5.19: Variación del parámetro de orden, Δ , en el interior de un vórtice. Se muestra la simulación del comportamiento esperado para un superconductor de dos bandas en el que cada banda posee un gap isótropo siendo uno mayor que el otro.

5.4.1. Obtención del vórtice multibanda

En la introducción a este capítulo se han mostrado las imágenes espectroscópicas y las curvas de conductancia que obtuvieron H.F. Hess et al. [21] de la red de vórtices de NbSe₂ utilizando un STM con punta normal. Ahora bien, ¿qué tipo de curvas podríamos esperar obtener al realizar nosotros esta medida con punta superconductora?

Tal y como se describió en el capítulo 2, la curva de conductancia entre un metal normal y un superconductor es proporcional a la convolución entre la densidad de estados del superconductor y la derivada de la función de Fermi con respecto al voltaje. De esta forma, conocida la temperatura se puede extraer de la curva de conductancia la densidad de estados correspondiente al superconductor.

En el LBTUAM, I.Guillamón et al.[77] también han obtenido la red de vórtices de NbSe₂ para un campo de 100mT utilizando una punta de metal normal (oro). A partir de dichas medidas, deconvolucionando, podemos obtener la densidad de estados del NbSe₂ correspondiente a las distintas posiciones en el vórtice. En nuestro caso vamos a medir con punta superconductora de plomo. Tal y como se demostró en el capítulo anterior, para este valor de campo, 100mT, aun cuando dicho valor es superior al campo crítico de volumen del plomo ($H_c = 75$ mT), la nanopunta sigue siendo superconductora. Las medidas realizadas con muones por Sonier et al. [78] de la red de vórtices de NbSe₂, pusieron de manifiesto que para un valor de campo magnético aplicado de 100 mT, el

5.4. Estudio de la red de vórtices de NbSe₂ con punta superconductora

perfil de variación del campo local es tan solo de 10mT. Según hemos visto, para un valor de campo magnético aplicado de 100mT, la nanopunta presenta una densidad de estados estable y bien definida con un gap verdadero; dependiendo de cómo de esbelta sea la punta, el valor de $\Delta_{Punta\ Pb}$ será desde 0.8 a 1.2 meV. Además, vimos que no existe diferencia entre esta densidad de estados y la correspondiente a (100 ± 10) mT. Por lo tanto, para tal variación de campo magnético, podemos afirmar que la densidad de estados de la punta no cambiará y podrá considerarse que será exactamente la misma tanto en el interior del vórtice como en el exterior del mismo.

A continuación se muestran cómo serían las curvas de conductancia que podríamos esperar obtener con punta superconductora de plomo en distintas posiciones del vórtice. Se ha considerado la densidad de estados obtenida para una punta a 100mT con $\Delta_{Punta\ Pb} = 0.8$ meV.

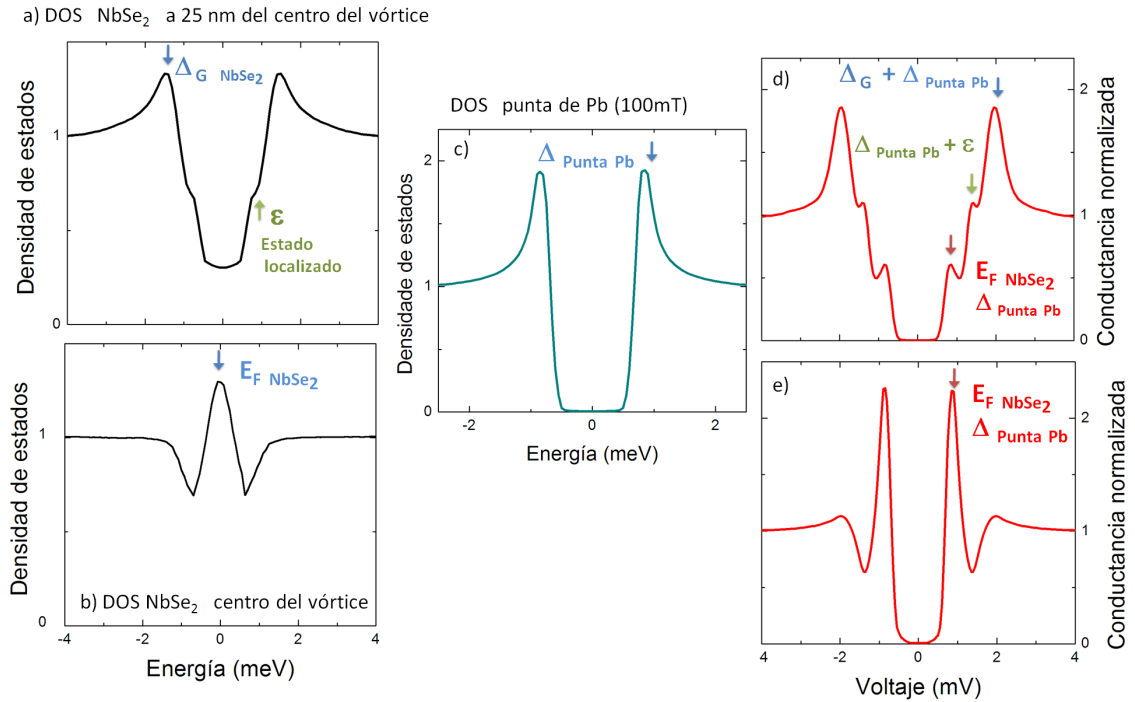


Figura 5.20: a) y b) Densidad de estados del NbSe₂ en el centro del vórtice y a una distancia de 25nm al mismo respectivamente. c) Densidad de estados de la punta superconductora de plomo a un campo magnético aplicado de 100 mT. d) y e) Curvas obtenidas al convolucionar las densidades de estados del NbSe₂ dada en a) y b) con la densidad de estados de la punta mostrada en c).

Tal y como se observa, al medir con punta superconductora se tiene que, en la curva de conductancia en el centro del vórtice, la posición del pico del estado localizado en vez de aparecer a voltaje cero, E_F , a aparecerá a un voltaje igual al correspondiente valor

del gap de la punta superconductora, $\Delta_{Punta\ Pb}$. Así que, la imagen espectroscópica de la red de vórtices obtenida por F.H. Hess a voltaje cero, con la punta superconductora se obtendrá a voltaje igual a $\Delta_{Punta\ Pb}$.

Veamos de qué manera observaremos las demás características presentes en la densidad de estados superconductora del NbSe₂ en el estado de vórtices por el hecho de medir con punta superconductora. Tal y como se indicó previamente, F.H. Hess observó que, según se alejaba del centro del vórtice, los estados localizados se desplazaban hacia valores de energía mayores. Tal y como puede observarse en la figura 5.20, las peculiaridades existentes en la densidad de estados del NbSe₂ en el estado de vórtices aparecen desplazadas en energía una cantidad igual al valor del gap de la punta, $\Delta_{Punta\ Pb}$, en las curvas de conductancia obtenidas con punta superconductora. Sin embargo, no solamente las desplaza, sino que además las remarca. Véase en la figura 5.20 cómo el pequeño punto de inflexión en la densidad de estados del NbSe₂ (curva b)) debido al estado localizado, se traduce en un acusado pico en la curva de conductancia obtenida con punta superconductora.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, a una temperatura de 0.3K y para un campo magnético aplicado de 100mT, realizamos nuestro experimento de obtención de la red de vórtices con punta superconductora consistente en la adquisición de una imagen de topografía junto con una curva IV en cada punto de la imagen. En la figura 5.22 presentan varias imágenes espectroscópicas de la red de vórtices de NbSe₂ que muestran la variación espacial del valor de la conductancia para diferentes valores del voltaje, $G(V)[x,y]$. Podemos comprobar que existe una gran concordancia entre las curvas que simulamos y las obtenidas experimentalmente, figura 5.21

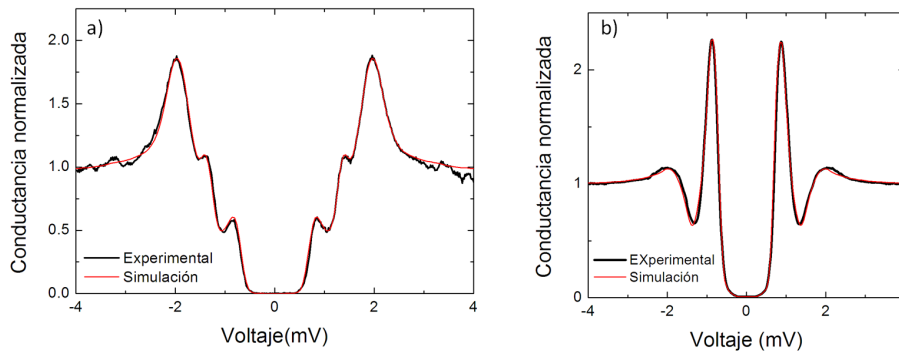


Figura 5.21: a) En negro, curva de conductancia obtenida experimentalmente a una distancia de 25nm del centro del vórtice. En rojo, la curva simulada anteriormente para tal situación. b) En negro, curva de conductancia obtenida experimentalmente en el centro del vórtice y en rojo la simulada previamente.

5.4. Estudio de la red de vórtices de NbSe₂ con punta superconductora

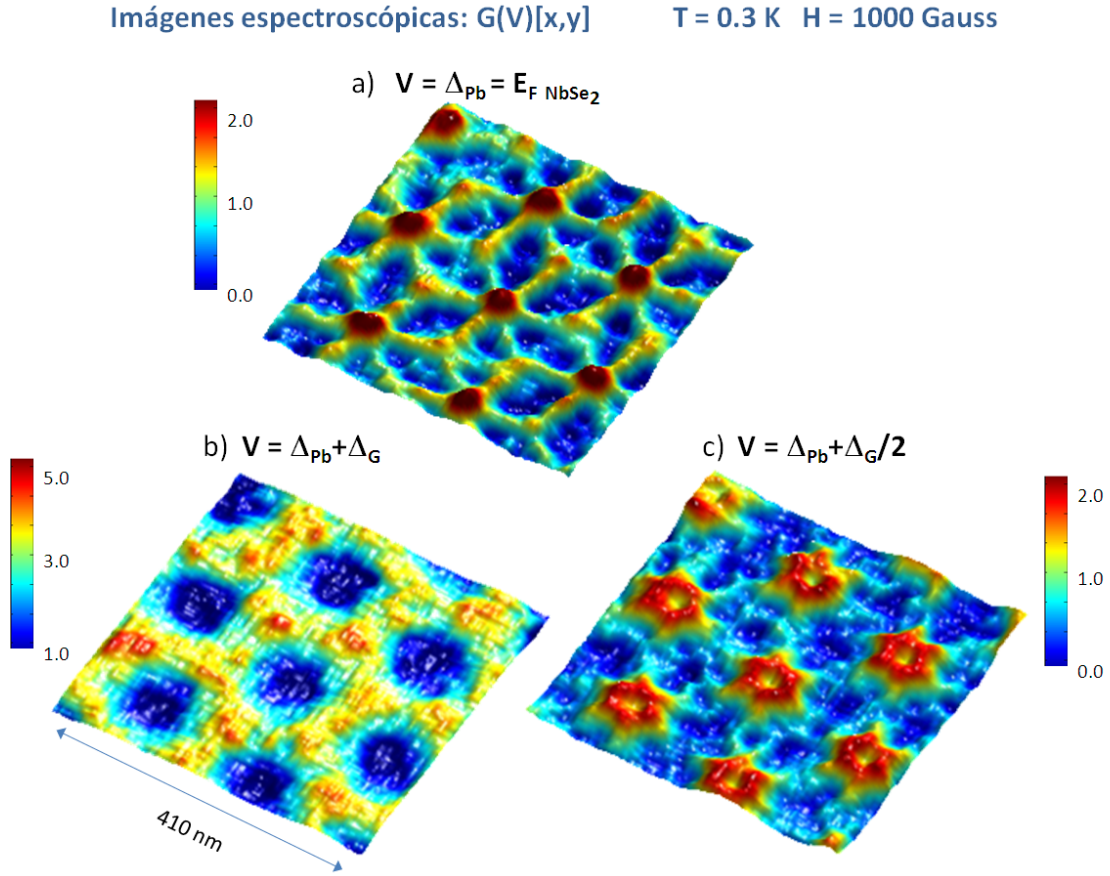


Figura 5.22: Imágenes de espectroscopía de la red de vórtices de NbSe₂ que muestran la variación espacial del valor de la conductancia a diferentes valores de energía, obtenidas con punta superconductora de plomo para un campo de 100 mT y una temperatura de 0.3K.

A la vista de estos resultados, la primera conclusión clara es que para un valor del campo magnético aplicado de 100 mT la punta superconductora no está perturbando la red de vórtices y nos permite obtener resultados análogos a los presentados por F.H. Hess et al.[71]. Además, podemos comprobar que obtenemos una distancia entre vórtices, $d = 158 \text{ nm}$, que verifica la relación dada según se vio en el capítulo 2 por:

$$d = \sqrt[4]{\frac{4}{3}} \sqrt{\frac{\phi_0}{H}}$$

Como se ha dicho anteriormente, en las curvas de espectroscopía túnel está contenida la información de las bandas correspondientes al NbSe₂, BG y BP . Del mismo modo que al variar la temperatura obtuvimos la contribución de cada una de las bandas a la densidad total de estados, queremos, a partir de los detalles de las curvas

espectroscópicas de la red de vórtices, extraer información asociada a cada una de las bandas. Veamos en qué tipo de detalles nos podemos fijar.

Al elaborar la imagen de espectroscopia correspondiente al valor de la conductancia a voltaje $\Delta_{Punta\ Pb}$, observamos que, tanto en el centro del vórtice, como en un entorno de aproximadamente 20 nm de radio, detectamos la presencia del estado localizado a energía igual a E_F , figura 5.23. En el momento que salimos de dicho entorno, la presencia del estado localizado sólo se detecta a lo largo de unas determinadas direcciones que forman los rayos de una estrella de simetría de orden seis. Puede apreciarse que la intensidad del estado localizado a lo largo de los rayos de la estrella es muchísimo menor que en el entorno de 20 nm. Fuera de este entorno y de esas direcciones determinadas, se detecta estado localizado a E_F .

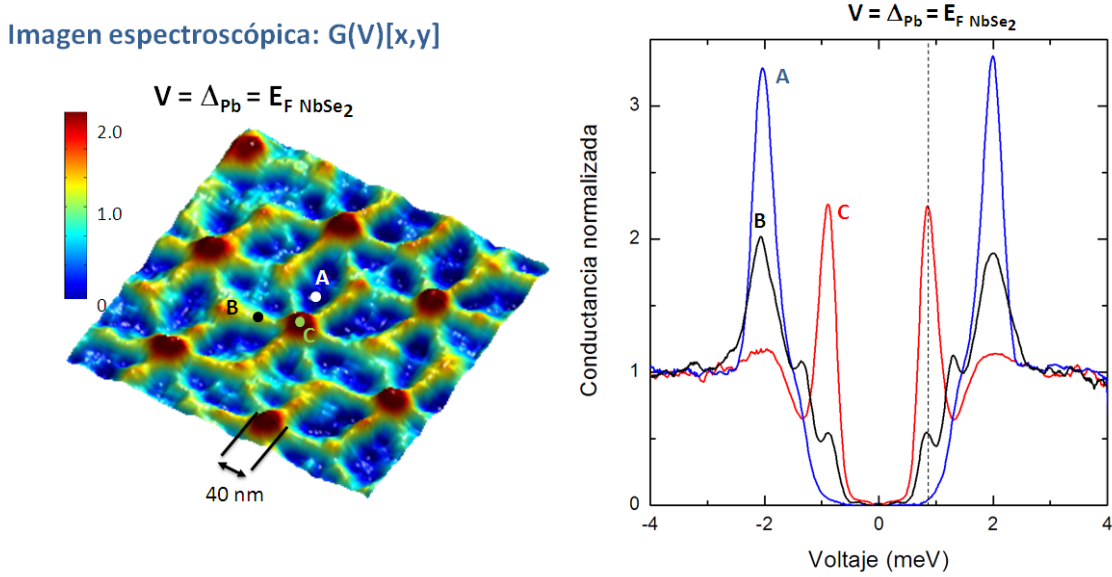


Figura 5.23: Imágen espectroscópica de la red de vórtices correspondiente a las variaciones espaciales del valor de la conductancia a voltaje igual a $\Delta_{Punta\ Pb}$. Se muestran las curvas de conductancia registradas los puntos indicados con A,B y C.

Ahora nos fijamos en la posición del pico de cuasipartículas (correspondiente a la suma de gaps de punta y muestra) y elaboramos una imagen en la que se muestre a qué voltaje aparece dicho pico, figura 5.24. Podemos observar que la posición de dicho pico ($\approx 2.1\text{mV}$) no varía en función de la posición, y que únicamente no está presente en un entorno de radio aproximadamente 10-15 nm del centro del vórtice que aparece en la figura de color verde.

La información obtenida con este análisis es bastante importante. El hecho de

5.4. Estudio de la red de vórtices de NbSe₂ con punta superconductora

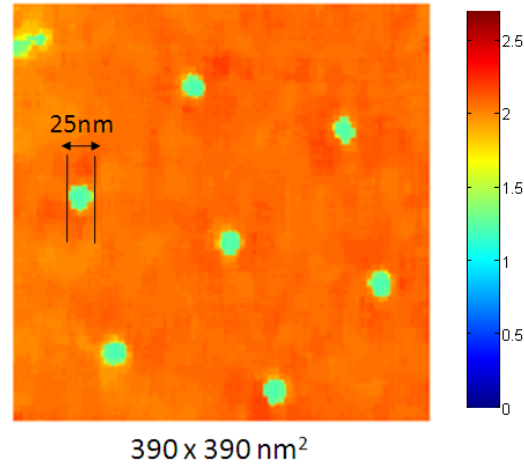


Figura 5.24: Voltaje al que aparece el pico de cuasipartículas en las curvas de conductancia registradas para obtener la red de vórtices. Puede observar que prácticamente la totalidad de la imagen presenta un color anaranjado correspondiente, según la escala que se muestra, a un voltaje entorno a 2mV. Los pequeños círculos de color verde se corresponden con curvas en las que no es posible observar el pico de cuasipartículas.

que a una distancia de 10-15 nm del centro del vórtice observemos que el pico de cuasipartículas, situado a la suma de gaps de la punta y la muestra, se encuentre ya en su valor máximo, nos está indicando que a dicha distancia, el valor central asociado a la banda BG , Δ_{BG} , ha recuperado por completo su valor.

Continuemos fijándonos en las curvas de conductancia y analizando sus detalles. Tal y como se ha indicado previamente, en un entorno alrededor del centro del vórtice de 20 nm de radio, observamos el estado localizado a E_F . Fuera de dicho entorno, el estado localizado a E_F está presente a lo largo de los rayos de la estrella. Ahora bien, en el momento que salimos de dicho entorno, observamos también la presencia de un pico extra que comienza a desplazarse hacia energías superiores según nos alejamos del vórtice, figura 5.25. En la siguiente figura se muestran las curvas de conductancia obtenidas desde el centro del vórtice hasta una distancia de aproximadamente 40nm siguiendo la dirección indicada. En este experimento, la punta de plomo resultó ser mucho más esbelta de forma, como puede apreciarse, $\Delta_{Punta\ Pb} \approx 1.3\text{ meV}$, por esa razón vemos también que el pico de cuasipartículas aparece a mayor voltaje que en las curvas discutidas anteriormente. Sin embargo, en estas curvas lo verdaderamente relevante es que en ellas podemos seguir claramente la evolución en energía del estado localizado.

Se puede observar que, según nos alejamos del centro del vórtice, la energía del estado localizado aumenta hasta que, a una cierta distancia, el estado localizado colapsa y deja de verse. Ahora bien, lo verdaderamente relevante es que no colapsa a cualquier

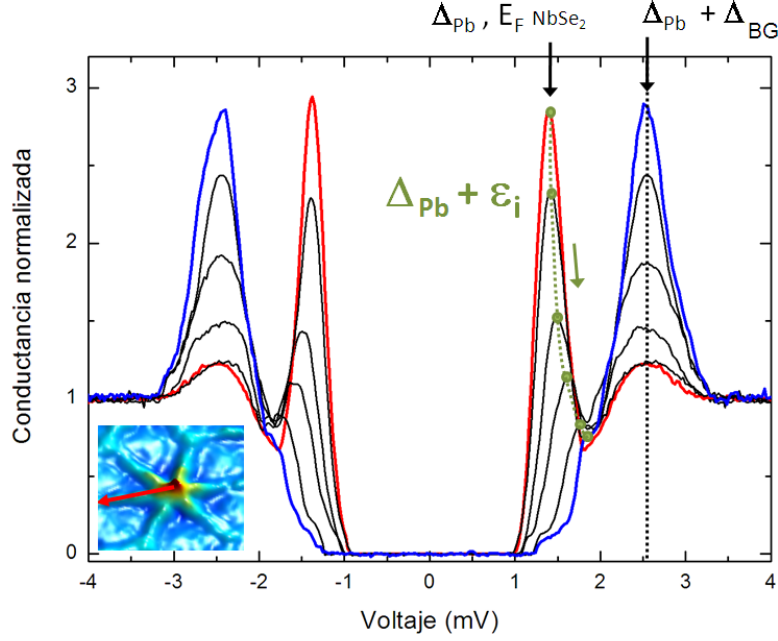


Figura 5.25: Curvas de conductancia correspondientes a la dirección marcada. Puede observarse cómo el pico debido al estado localizado se desplaza en energía hasta colapsar a un valor $\approx \Delta_P$

valor de energía. Comprobamos que la energía hasta la que llega es $\Delta_{Punta} + 0.8$ meV. Valor que sospechosamente se parece bastante al valor central de la distribución correspondiente a la banda BP, Δ_{BP} . Tal y como se apuntó previamente, la evolución en energía de los estados localizados nos da información sobre el pozo de potencial que los está confinando. Así que el hecho de que veamos que el estado localizado se mueve desde E_F hasta un valor similar a Δ_{BP} nos está indicando claramente que el pozo responsable del confinamiento es el pozo originado por la variación espacial de Δ_{BP} . Pero aún hay más. Si comparamos las curvas de conductancia en las que observamos la presencia de este estado localizado a una determinada distancia del centro del vórtice, observamos que la energía de dicho estado localizado depende de la dirección considerada. Esto nos lleva a pensar que sería muy interesante poder obtener una figura en la que se representara a qué voltaje aparece el pico de los estado localizados en función de la posición. De nuevo conviene señalar que gracias al hecho de que medimos con punta superconductora, estos estados localizados se ven especialmente remarcados. En la figura 5.26 se muestra la variación espacial de la energía correspondiente a estos estados localizados (se ha restado de la posición en voltaje obtenida de las curvas de conductancia el gap de la punta de plomo). La imagen espectroscópica se realizó centrada en un único vórtice para que se tuviera mayor número de curvas por nm.

5.4. Estudio de la red de vórtices de NbSe₂ con punta superconductora

ϵ_i energía estado localizado (meV)

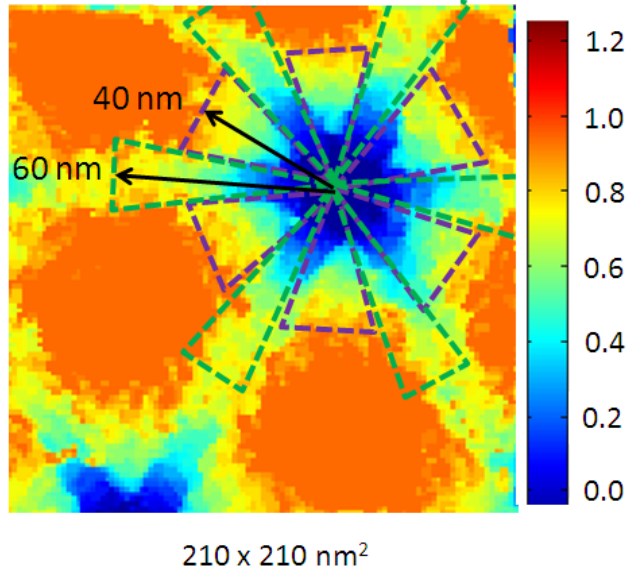


Figura 5.26: Representación de la variación espacial en energía de los estados ligados existentes en la red de vórtices de NbSe₂ para un campo de 100 mT y una temperatura de 0.3K. En el centro del vórtice el estado localizado se encuentra a energía cero y según nos alejamos, el estado localizado se desplaza hacia energías mayores, llegando hasta aproximadamente 0.8meV. En la zona naranja de la imagen no existe estado localizado.

A la vista de este resultado podemos afirmar que el pozo de potencial originado por las variaciones espaciales de Δ_{BP} presenta un comportamiento claramente distinto según el ángulo considerado, es decir, presenta anisotropía.

Hemos obtenido las variaciones espaciales de Δ_{BP} en el estado de vórtices, volvamos ahora con Δ_{BG} . Según se señaló, el hecho de que el pico de cuasipartículas situado a $\Delta_{Punta Pb} + \Delta_{BG}$ esté a una distancia de 10-15 nm al valor máximo que le corresponde nos indica, como ya se ha mencionado, que a esa distancia, Δ_{BG} ha dejado de variar. Dicha distancia se corresponde también con el entorno alrededor del centro del vórtice en el que se observa estado localizado a E_F , con lo que podemos concluir que el responsable de la existencia del estado localizado a E_F es el pozo de potencial originado por la variación espacial de Δ_{BG} . Ahora bien, ¿por qué vemos estado localizado a E_F a lo largo de los rayos de la estrella? Lo que ocurre en dichas direcciones es que estamos viendo el estado localizado a E_F más extendido, es decir, en cierta manera, es como si el pozo de potencial fuera localmente menos pozo. Esto se traduce en que las variaciones espaciales de Δ_{BG} también presentan una pequeña anisotropía a lo largo de

las direcciones de los rayos de la estrella.

5.4.2. Espectroscopía Josephson de barrido de la red de vórtices.

Como ya se ha discutido previamente, la medida de la corriente Josephson nos permite obtener información relevante sobre el parámetro de orden de los dos superconductores involucrados. Teniendo en cuenta que las pequeñas variaciones de campo magnético neto entre el interior y el exterior del vórtice no suponen cambio alguno en la densidad de estados de nuestra punta superconductora, podemos afirmar que las posibles variaciones medidas en la corriente Josephson serán debidas únicamente a variaciones del parámetro de orden del NbSe₂.

Cabe señalar que aun cuando en las curvas presentadas hasta ahora, tomadas a una resistencia típicamente del orden de varios $M\Omega$, es posible la observación de la corriente Josephson correspondiente, decidimos reducir la resistencia, hasta $R_N = 50k\Omega$. Como ya se ha discutido en numerosas ocasiones a lo largo de esta tesis, la corriente Josephson se ve afecta por el hecho de medirla con un STM y en un determinado entorno experimental. Al reducir la resistencia se aumenta la energía de acoplamiento Josephson y la corriente medida también aumenta. Pero dado que lo que queremos es poder mantener la capacidad de que la punta puede desplazarse por la muestra sin que se produzcan colisiones no deseadas, la distancia entre ambas no podrá ser demasiado pequeña. Así que, es necesario llegar a un compromiso de forma que, la resistencia túnel sea tal que nos permita obtener un valor de corriente Josephson considerable y podamos explorar la superficie sin ningún tipo de problema.

En la figura 5.27 se muestran las curvas de conductancia obtenidas a lo largo de la dirección de uno de los rayos de la estrella, a una temperatura de 0.3K, un campo magnético aplicado de 100mT y una resistencia $R_N = 50k\Omega$. En ellas, puede observarse claramente la presencia de la corriente Josephson a voltaje cero.

La primera conclusión que obtenemos es que, el hecho de acercar la punta a la muestra para reducir la resistencia túnel y así aumentar el valor de la corriente Josephson medida, no perturba la adquisición de la red de vórtices, ya que las imágenes de espectroscopía obtenidas a partir de estas curvas son exactamente las mismas que las obtenidas para resistencias mayores.

5.4. Estudio de la red de vórtices de NbSe₂ con punta superconductora

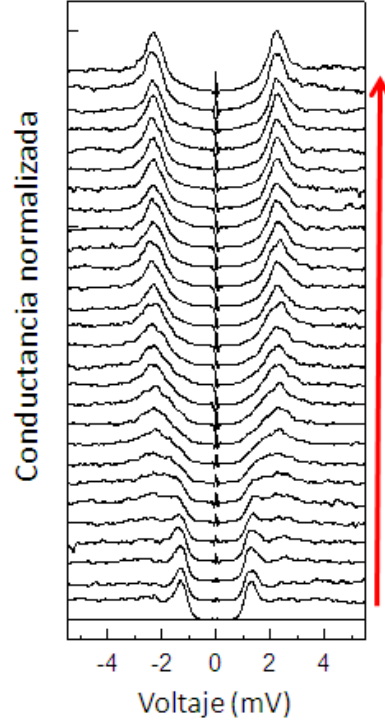


Figura 5.27: Desplegable de las curvas de conductancia registradas desde el centro del vórtice hasta una distancia de aproximadamente 80nm a lo largo de la dirección del rayo. Puede apreciarse claramente la presencia de la corriente Josephson como un pico situado a 0mV.

Un resultado muy interesante se obtiene si se elabora la imagen de espectroscopía de la red de vórtices correspondiente al valor de la conductancia a 0mV, es decir, la imagen de espectroscopía Josephson, figura 5.28

En ella se observa que, la corriente Josephson posee un cierto valor máximo hasta que, a una distancia aproximada $\approx 15\text{-}20$ nm del centro del vórtice, comienza a disminuir su valor hasta anularse por completo justo en el centro mismo del vórtice. Esta distancia es bastante comparable a la distancia a partir de la cual Δ_{BG} recuperaba su valor máximo. En el estado de vórtices, como ya se ha señalado, Δ decae a lo largo de una distancia igual a su longitud de coherencia, ξ , hasta anularse por completo en el centro del vórtice. Al registrar el valor de la corriente Josephson en la red de vórtices estamos obteniendo información directa de las variaciones espaciales de Δ . Sin embargo, nos encontramos en una situación especial, tenemos un superconductor multibanda con dos bandas independientes, BG y BP , en el que los gaps asociados a dichas distribuciones, Δ_{BG} y Δ_{BP} , están variando a escalas distintas. Tal y como se señaló, la banda BP tan solo

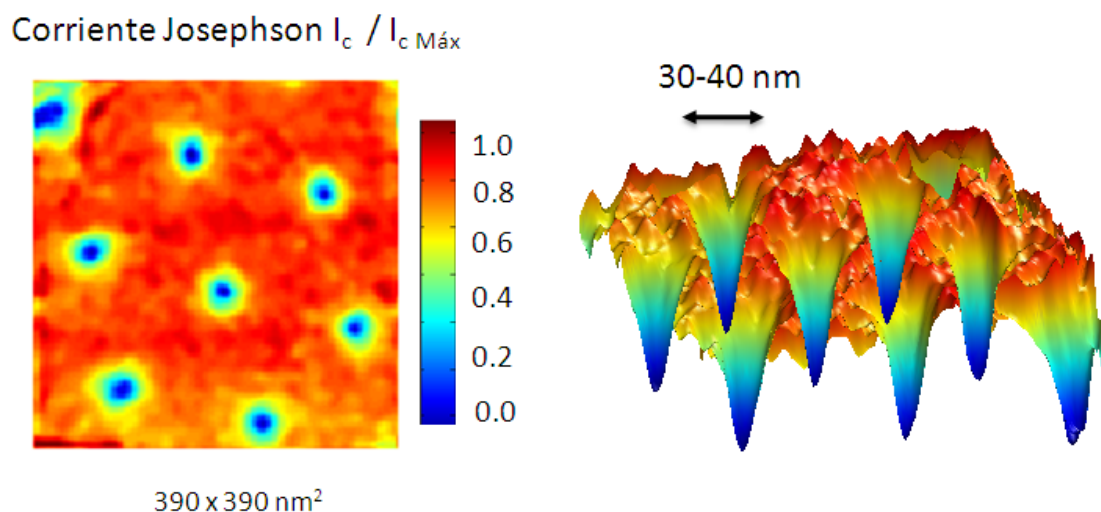


Figura 5.28: Representación de las variaciones espaciales de la corriente Josephson en la red de vórtices de NbSe₂ medida a 100 mT y 0.3 K y para una resistencia túnel de 50k Ω

contribuye un 10 % a la corriente Josephson total, que entra dentro de nuestra resolución experimental para esta medida, por lo tanto, no podemos distinguir si el valor de la corriente Josephson es el debido solamente a Δ_{BG} o a Δ_{BG} junto con Δ_{BP} . Pero a la vista de los resultados obtenidos, podemos corroborar que a una distancia aproximada de 15-20 nm del centro del vórtice el valor de la corriente Josephson alcanza el valor máximo observado, por lo que el valor de Δ_{BG} ha alcanzado su máximo valor a dicha distancia.

En definitiva, la medida de la corriente Josephson en la red de vórtices refleja fundamentalmente variaciones espaciales del gap asociado a la banda BG . Es necesario resaltar que este resultado constituye la primera medida de la red de vórtices obtenida mediante espectroscopía Josephson de barrido.

5.4.3. Red de vórtices a distintos valores del campo magnético.

En todas las imágenes de vórtices que se han mostrado en los apartados anteriores, el campo magnético aplicado era de 100 mT. Nos preguntamos ahora ¿qué ocurre si realizamos estas medidas para valores de campos menores y mayores que dicho valor?.

Tal y como se describió en el capítulo anterior, cuando se tiene una punta afilada hasta tamaño atómico la superconductividad queda confinada en la nanopunta hasta valores de campo muy por encima del campo crítico de volumen. Cuando aplicamos 100 mT para obtener la red de vórtices, solamente la nanopunta será superconductora, siendo la punta macroscópica normal. Sin embargo, cuando se aplica un campo inferior al campo crítico de volumen del plomo, ($H_c = 75$ mT), la macropunta será también

5.4. Estudio de la red de vórtices de NbSe₂ con punta superconductora

superconductora y, al ser un superconductor de tipo I, se comportará como tal, es decir, expulsará el campo magnético de su interior. Por lo tanto, para estos valores de campo la interacción magnética entre los vórtices y la punta será muy importante.

Esto se traduce en que, al aplicar un campo $H < 75$ mT, los vórtices estarán en el NbSe₂, pero al pasar con la punta sobre ellos para obtener las correspondientes curvas IV la punta interactuará con ellos y no será posible su observación. En la figura 5.29 se muestra este tipo de comportamiento.

Imágenes espectroscópicas: $G(V)[x,y]$ $V = \Delta_{Pb} = E_F \text{ NbSe}_2$

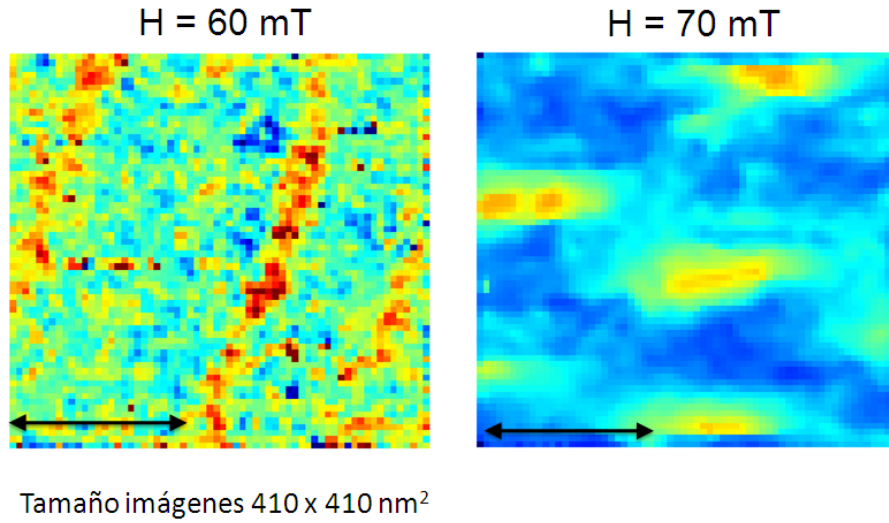


Figura 5.29: Imágenes espectroscópicas que muestran las variaciones espaciales de la conductancia a voltaje igual a $\Delta_{Punta Pb}$ para valores de campo magnético de 60 y 70 mT respectivamente. La interacción entre la punta y la muestra es bastante considerable de modo que en vez de vórtices lo que se observan son formas difuminadas. La flecha negra en ambas imágenes indica la distancia a la que se deberían de encontrar los vórtices

Tal y como puede observarse en la figura 5.29, para un valor de 60 mT no es posible observar la red de vórtices. Aparecen unas franjas difusas que poco tienen que ver con la red. Si aumentamos un poco más el valor del campo, hasta 70 mT, comenzamos a estar cerca del valor del campo crítico del plomo, pero aún así, la macropunta es capaz, durante el barrido para la adquisición de la imagen, de arrastrar los vórtices.

Para valor de campo magnético aplicado superiores al campo crítico de volumen del plomo, podemos obtener imágenes de vórtices sin ningún tipo de perturbación y realizar los análisis discutidos en los apartados anteriores. Además, observamos que se cumple perfectamente la relación dada para la distancia entre vórtices en función del

campo magnético.

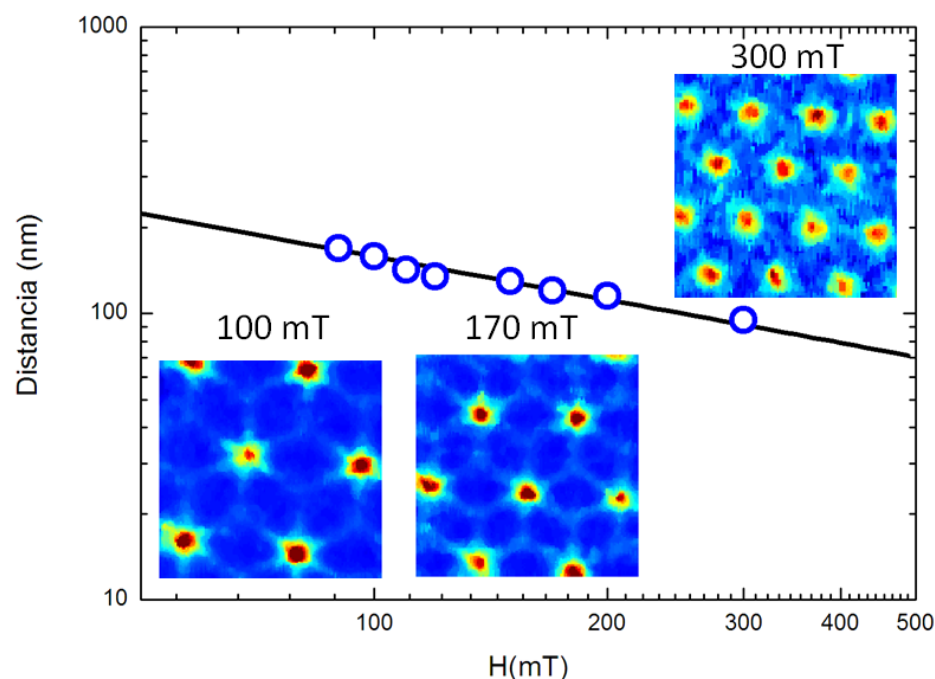


Figura 5.30: En trazo continuo se representa la evolución teórica para la distancia entre vórtices en función del campo magnético. Los círculos corresponden a las distancias obtenidas a partir de nuestras medidas de la red de vórtices a distintos valores de campo magnético. En el interior de la figura se muestra la red de vórtices obtenida para distintos valores de campo magnético en una misma imagen de 312nm de lado.

5.5. Conclusiones

En este capítulo se ha demostrado el carácter multibanda de la superconductividad en NbSe₂ mediante el uso de un STM con punta superconductora de plomo. El análisis de los resultados obtenidos nos ha permitido diferenciar la contribución de cada una de las bandas a la curva de conductancia.

La evolución con la temperatura de las características superconductoras asociadas a cada una de estas bandas es análoga a la de un superconductor multibanda con bandas prácticamente independientes.

Esta caracterización previa nos ha permitido proponer una interpretación de los vórtices de NbSe₂ en términos de la superconductividad multibanda. El análisis exhaustivo de las curvas de conductancia obtenidas en nuestros experimentos de espectroscopía túnel de barrido con punta superconductora, nos ha permitido demostrar

5.5. Conclusiones

que detrás de la misteriosa forma de los vórtices en este material, se esconden las variaciones anisótropas e independiente del gap superconductor asociado a cada una de las bandas.

También se ha presentado la primera imagen de vórtices obtenida mediante espectroscopía Josephson de barrido que refleja fundamentalmente las variaciones espaciales del gap asociado a una de las bandas.

En definitiva, como se apuntaba al comienzo del capítulo, utilizando las ventajas que nos proporciona la punta superconductora hemos revisitado el estado de vórtices de NbSe₂ aportando una nueva interpretación del fenómeno.

Superconductividad y ferromagnetismo en ErRh_4B_4

6.1. Introducción

En los capítulos anteriores, se ha investigado la competición entre superconductividad y magnetismo en situaciones tales que el campo magnético existente era debido a la aplicación de un campo magnético externo. Ahora bien, ¿qué ocurriría si se tuviera un material superconductor y el campo magnético con el que tuviera que competir fuera una propiedad intrínseca suya?

A mediados del siglo pasado, B.T. Matthias et al. [32] iniciaron el estudio de la interacción entre el magnetismo y la superconductividad demostrando que una pequeña concentración, tan sólo del 1 %, de impurezas magnéticas de tierras raras en diversos superconductores, era capaz de destruir la superconductividad existente.

En 1961, A.A. Abrikosov y L.P. Gorkov [33] dieron una explicación a este fenómeno considerando que los electrones eran dispersados por los momentos magnéticos localizados debidos a las impurezas magnéticas, lo que dificultaría, e incluso impediría, la formación de los pares de Cooper. Sin embargo, esta teoría no resulta válida cuando se tienen altas concentraciones de impurezas magnéticas, ya que, en tal caso, los momentos magnéticos estarán acoplados por medio de interacciones de intercambio indirecto. L.P. Gorkov y A.I. Rusinov [79] consideraron este tipo de interacción y concluyeron que los electrones de conducción quedarían polarizados por medio de la interacción de intercambio con los momentos magnéticos ordenados y que, por lo tanto, el ferromagnetismo destruiría a la superconductividad siendo imposible la coexistencia de ambos fenómenos.

Ya en 1956, V.L. Ginzburg [80] predijo que la superconductividad y el

ferromagnetismo difícilmente podrían coexistir en un superconductor de tipo I ya que la inducción magnética debida a la magnetización sería mayor que el propio campo crítico, H_c , del superconductor. En el caso de tratarse de superconductores de tipo II, V.L. Ginzburg señaló que en ellos no podrían coexistir estados que sean espacialmente homogéneos, tanto desde el punto de vista del magnetismo, como de la superconductividad, es decir, estados en los que coexistan en el mismo volumen microscópico, el parámetro de orden superconductor con un campo magnético finito. Una opción para que la coexistencia entre ambos fenómenos fuera posible sería la formación de vórtices espontáneos [81], sin embargo, hasta la fecha, no se han encontrado evidencias experimentales de su existencia. Otra posibilidad que se ha propuesto es la de un acoplamiento electromagnético de la superconductividad y el magnetismo originando un orden magnético oscilante que coexiste con un estado superconductor homogéneo espacialmente. En tal caso, la longitud de onda de la oscilación estaría gobernada por la longitud de penetración del superconductor [82]. Otro mecanismo alternativo para un orden magnético oscilante fue propuesto en 1959 por P.W. Anderson y H. Suhl [83], donde la fuerza de interacción de intercambio entre los momentos magnéticos de las tierras raras mediada por los electrones de conducción (denominada interacción RKKY) cambia en el estado superconductor debido a que la susceptibilidad electrón-spin se reduce en el rango de longitudes de onda de largo alcance. Consecuentemente, la interacción de intercambio efectiva en el estado superconductor tendría un máximo a una longitud de onda finita, llevando a un estado magnético oscilante incluso si el material fuese ferromagnético en ausencia de superconductividad. La longitud de onda de este estado está controlada por la longitud de coherencia, ξ , del superconductor.

En los años 70 del siglo pasado, se obtuvieron unos compuestos realmente interesantes, RMo_6X_8 y RRh_4B_4 [84, 85] (donde R representa una tierra rara y X corresponde a S ó Se). Esta familia de materiales presenta superconductividad, con temperaturas críticas entre 2 y 10K. Además, debido a la presencia de las tierras raras en su red cristalina, se tiene orden magnético de largo alcance con temperaturas de transición magnética comprendidas entre 0.5 y 4K. En muchos de estos compuestos las medidas de difracción de neutrones confirmaron que la fase superconductora coexistía con un orden antiferromagnético de largo alcance [86]. Dicha coexistencia es posible debido a que los momentos magnéticos no afectan a los pares de Cooper, ya que al ser un orden antiferromagnético el campo magnético se promedia a cero a distancias del orden de la longitud de coherencia. Sin embargo, se tiene una situación diferente si el orden magnético es ferromagnético. Tal es el caso del ErRh_4B_4 . Este material

6.1. Introducción

transita a estado superconductor a una temperatura de aproximadamente 8K, T_{c1} . En torno a 0.8K, T_{c2} , los momentos magnéticos del erbio se ordenan ferromagnéticamente produciéndose la destrucción de la superconductividad. Así que, a dicha temperatura, el material transita a un estado resistivo ferromagnético [81, 87], es por ello que a este tipo de superconductores se les denomina superconductores reentrantes.

En este material se ha realizado numerosas medidas macroscópicas, tales como calor específico [88], susceptibilidad [89], [90], difracción de neutrones [91], [92] y medidas de espectroscopía túnel [93], [94]. En dichas medidas se observó la presencia de histéresis en la transición a T_{c2} , es decir, si el material estaba en estado ferromagnético y se incrementaba su temperatura, se observaba que la transición a estado superconductor ocurría a una temperatura, $T_{c2\uparrow}$ alrededor de 0.1K mayor que la temperatura a la que se producía la transición de superconductor a ferromagnético cuando se disminuía la temperatura, $T_{c2\downarrow}$. Además, las medidas de difracción de neutrones anteriormente citadas, mostraron que en la fase superconductora, cuando se enfriaba, alrededor de 1K aparecía un estado ferromagnético modulado con un período aproximado de 10 nm, que desaparecía a una temperatura $T_{c2\downarrow}$. Cuando se calentaba, este mismo estado aparecía a $T_{c2\uparrow}$ y desaparecía de nuevo alrededor de 1K. Se podría suponer que este peculiar estado magnético podría estar inducido por la superconductividad tal y como propusieron P.W. Anderson y H.Suhl.

De esta forma, se tendrá una región de temperaturas en la que el material presenta superconductividad, $T < T_{c1}$, otra región de temperaturas en la que se comporta como un ferromagnético $T < T_{c2}$, y una región entre T_{c2} y aproximadamente 1K, en la que se tendrá la posible coexistencia entre ambos fenómenos. Es precisamente esta zona la que queremos estudiar en detalle.

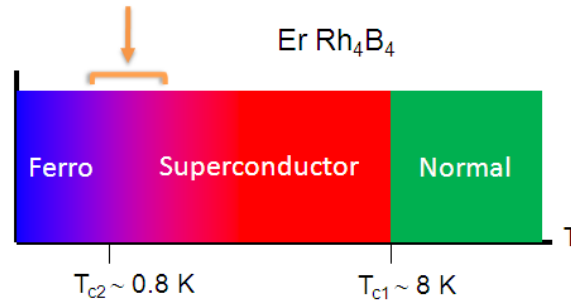


Figura 6.1: Esquema ilustrativo en el que se muestran los distintos comportamientos del ErRh_4B_4 en función de la temperatura. Se señala la zona de interés.

La motivación de nuestro trabajo es realizar, mediante medidas de espectroscopía túnel de barrido, un estudio a escala local de la posible coexistencia entre

superconductividad y ferromagnetismo. Queremos averiguar qué forma tiene la densidad de estados superconductor de este material, si se ve o no modificada en la región de coexistencia y cómo evoluciona hasta T_{c1} .

6.2. Características del ErRh_4B_4

6.2.1. Estructura cristalina

El ErRh_4B_4 posee tres formas cristalinas distintas, la ortorrómbica, la tetragonal centrada en el cuerpo y la tetragonal primitiva. En todas estas estructuras existe un acoplamiento débil entre los momentos magnéticos, debidos a los electrones $4f$ del erbio, y los electrones de conducción, provenientes de los electrones $4d$ del rodio. Debido a esto, la interacción entre los electrones de conducción y los momentos magnéticos del erbio es muy débil y solamente es importante a temperaturas por debajo de 1K. Como resultado de lo anterior, las tres fases presentan superconductividad, con temperaturas críticas de 4.5K para la ortorrómbica, 7.8K para la tetragonal centrada en el cuerpo y en torno a 8K para la tetragonal primitiva. Sin embargo, para temperaturas por debajo de 1K, la interacción mencionada anteriormente comienza a ser importante y como resultado se tiene que, en el caso de la estructura ortorrómbica y la tetragonal centrada en el cuerpo, la red magnética se ordena antiferromagnéticamente. Como ya se ha comentado anteriormente, la coexistencia entre un ordenamiento antiferromagnético y el estado superconductor es posible ya que en tal caso los momentos magnéticos se promedian a cero a distancias del orden de la longitud de coherencia superconductor, de forma que los pares de Cooper no se ven afectados.

Sin embargo, el caso de la forma cristalina tetragonal primitiva es distinto. En la figura 6.2 se muestra un esquema de su celda unidad formada por un prisma de bases cuadrada de lado, a , igual a 5.292 Å y altura, c , de 7.374 Å [95]. Los átomos de erbio se encuentran en los puntos medios de las aristas y en las bases de dicho prisma mientras que los átomos de rodio se disponen formando un tetraedro que se encuentra situado en los vértices y en el centro del prisma. Los átomos de boro forman parejas que se disponen paralelas al eje a y que se encuentran rodeadas por cinco átomos de rodio, en la figura 6.2 se muestran solamente dos de dichas parejas.

En esta estructura tetragonal primitiva el ErRh_4B_4 , a una temperatura en torno a de 0.8K, a diferencia de las otras dos estructuras cristalinas, la red magnética se ordena ferromagnéticamente, produciendo la destrucción de la superconductividad. En un trabajo de B.D. Dunlap et al. [96] se puso de manifiesto que los momentos magnéticos

6.2. Características del ErRh_4B_4

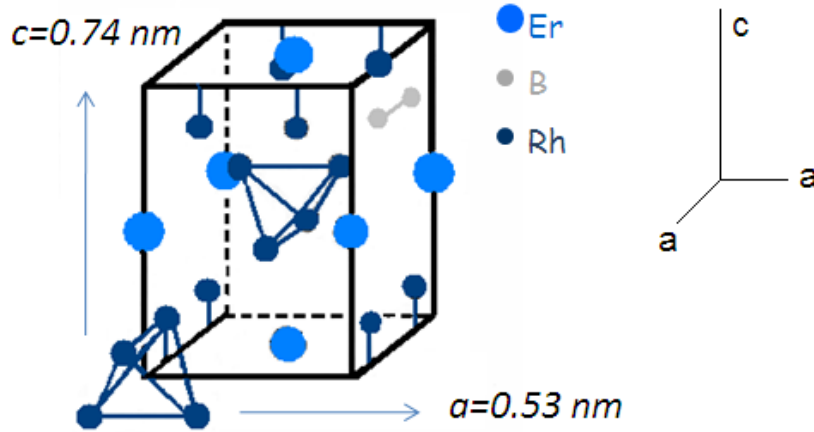


Figura 6.2: Esquema de la estructura cristalina tetragonal primitiva propuesta para el ErRh_4B_4 por J. M. Vandenberg et al.[95]. Los átomos de erbio se encuentran situados en los puntos medios de las aristas de un prisma y centrados en las bases de dicho prisma. Los átomos de rodio se disponen formando un tetraedro que se encuentra situado en los vértices y en el centro del prisma. Se muestra únicamente la disposición de uno de las parejas de boro. Las dimensiones del prisma se corresponden con una altura, c , de 7.374 Å y base, a , de 5.292 Å

se encuentran confinados en el plano basal debido a fuertes efectos de campo cristalino. De esta forma, el *eje* c constituirá una dirección de fuerte imanación mientras que los dos *ejes* a (equivalentes) en el plano basal serán direcciones de fácil imanación a lo largo de las cuales, los momentos magnéticos del erbio se alinearán fácilmente. Como consecuencia, el cristal muestra una gran anisotropía en su respuesta a la aplicación de un campo magnético. En la figura 6.3 se muestran las medidas de magnetización, a lo largo de las direcciones correspondientes a los ejes a y c del ErRh_4B_4 en estado ferromagnético, realizadas por G.W. Crabtree et al. [97]. Conviene señalar que el monocristal en el que se llevaron a cabo estas medidas es el mismo que hemos usado para nuestras medidas espectroscópicas. Puede observarse que, a lo largo del eje c , aunque el cristal se encuentra en estado ferromagnético, el comportamiento de la magnetización a lo largo de dicha dirección es similar a la de un material paramagnético débil con un pequeño momento inducido que aumenta linealmente con el campo aplicado. En cambio, a lo largo del eje a , la magnetización muestra el comportamiento ideal esperado en un ferromagnético, con una magnetización que aumenta suavemente desde un valor espontáneo de $(5.7 \pm 0.2)\mu_B$ por cada átomo de erbio a campo cero hasta un valor de saturación de $(8.5 \pm 0.2)\mu_B$ Er para un campo de 7KOe.

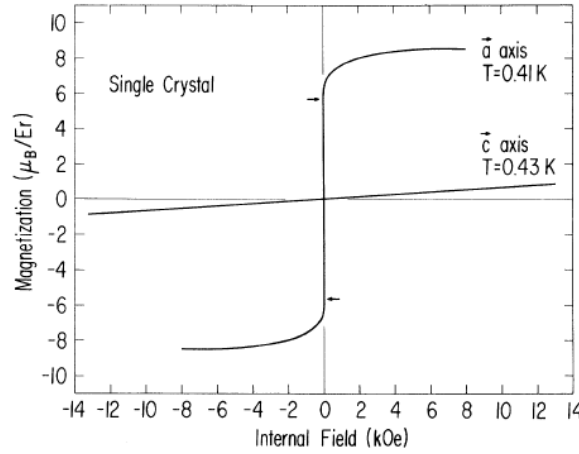


Figura 6.3: Curvas de magnetización a lo largo de las direcciones correspondientes a los ejes a y c del ErRh_4B_4 en estado ferromagnético realizadas por G.W. Crabtree et al. [97]. Se puede observar claramente la gran anisotropía del cristal en respuesta a la aplicación de un campo magnético. Las flechas en la figura indican que, a lo largo de la dirección correspondiente al eje a , se tiene una magnetización espontánea correspondiente a un valor de $(5.7 \pm 0.2)\mu_B$ por cada átomo de erbio, que satura a $(8.5 \pm 0.2)\mu_B \text{ Er}$.

6.2.2. Estudios previos sobre superconductividad y magnetismo en ErRh_4B_4

Desde su descubrimiento, se han llevado a cabo numerosas medidas macroscópicas en el ErRh_4B_4 . Uno de los primeros estudios fue realizado por W.A. Fertig et al.[87], en dicho estudio investigaron el comportamiento de la resistividad y la susceptibilidad en función de la temperatura. Ambas medidas pusieron de manifiesto la existencia de una transición a estado superconductor a una temperatura, T_{c1} de 8.7K, seguida de una pérdida de la superconductividad a una temperatura, T_{c2} de 0.9K, figura 6.4. Una característica remarcable de los datos de resistividad que obtuvieron es que el valor de la resistencia por debajo de T_{c2} constituye el 40 % de valor de la misma a temperaturas por encima de la temperatura crítica superior, T_{c1} . Esto es consistente con el hecho de que a T_{c2} se produzca un ordenamiento magnético, ya que por debajo de dicha temperatura, no existiría la contribución a la resistencia eléctrica debida al desordenamiento de los espines, por lo tanto, el valor total de la resistencia eléctrica se verá reducido.

Pero además, estos experimentos aportaron más información interesante. Las medidas de resistividad eléctrica mostraban la existencia de una histéresis de aproximadamente 0.1K en la temperatura a la que se producía la transición magnética, dicha temperatura no era la misma según se calentase o enfriase. En sus experimentos, también realizaron medidas del calor específico en función de la temperatura y

6.2. Características del ErRh_4B_4

observaron que, a una temperatura T_{c1} de 8.7K, se producía un salto en el calor específico, además, a una temperatura crítica más baja, $T_{c2}=0.9\text{K}$, ocurría una pronunciada anomalía tipo λ . De forma que, estas medidas macroscópicas presentados por W. A. Fertig et al. [87] revelaban la existencia de una transición a estado superconductor a una temperatura crítica superior $T_{c1}=8.7\text{K}$, la destrucción de la superconductividad a una temperatura crítica inferior, $T_{c2}=0.9\text{K}$ y el establecimiento de un orden magnético de largo alcance a T_{c2} .

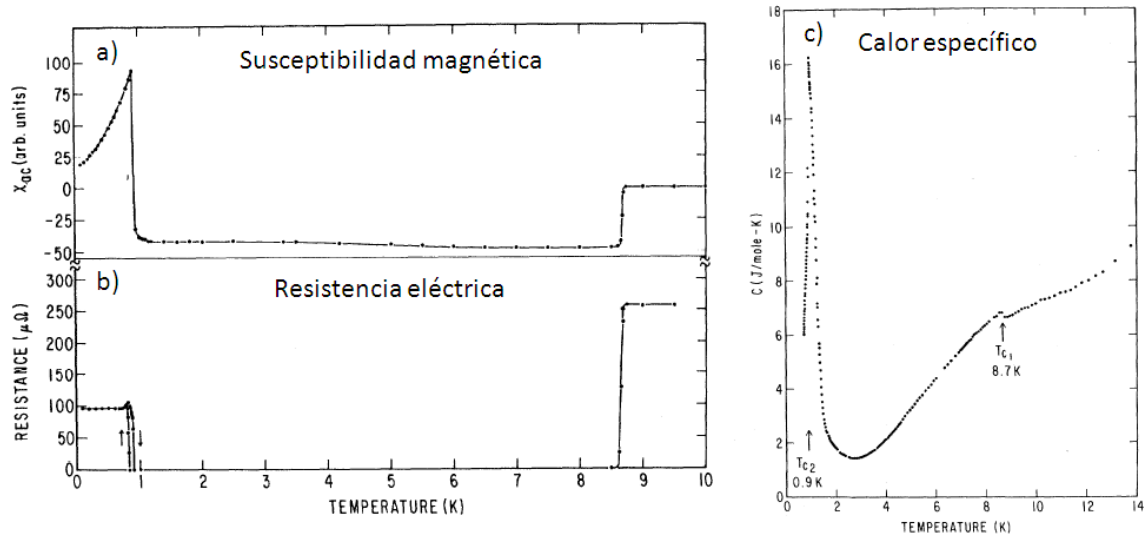


Figura 6.4: Medidas de susceptibilidad magnética, a), resistencia eléctrica, b) y calor específico, c), en función de la temperatura realizadas por W.A. Fertig et al.[87] en ErRh_4B_4 .

Después de este experimento, D.E. Moncton [91] hicieron unas interesantes medidas de difracción de neutrones. En ellas encontraron, a una temperatura de 1.1K, la existencia de un pico de dispersión correspondiente a una longitud de onda de aproximadamente 10 nm. Observaron además que la intensidad del mismo decrecía rápidamente por debajo de 0.65K y que mostraba un comportamiento histerético con la temperatura. Concluyeron que la existencia de este pico podría ser debida a la coexistencia, en el intervalo de temperaturas definido por la histéresis, de regiones ferromagnéticas y de regiones superconductoras con fluctuaciones magnéticas de longitud de onda de aproximadamente 10 nm. Estas medidas se realizaron en muestras en polvo de ErRh_4B_4 , sin embargo, dos años más tarde, S.K. Sinha et al. [92] realizaron también medidas de difracción de neutrones en un monocristal de ErRh_4B_4 (exactamente el mismo que hemos usado en nuestros experimentos). Los resultados que obtuvieron se muestran en la figura 6.5.

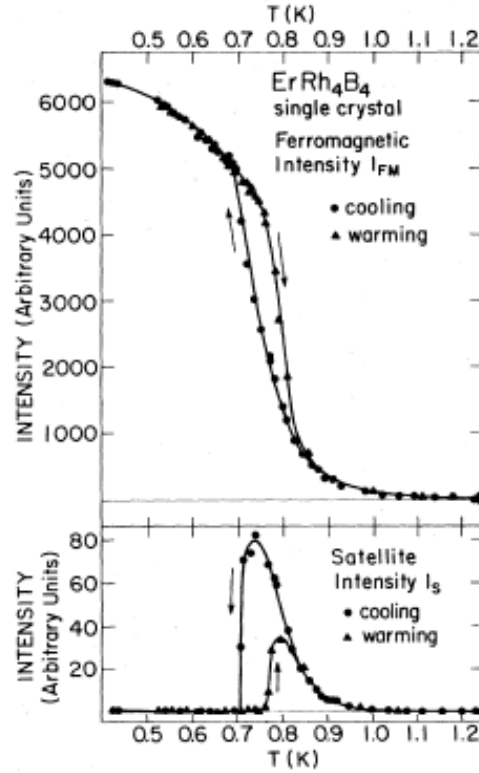


Figura 6.5: Medidas de difracción de neutrones realizadas por S.K. Sinha et al. [92] en un monocristal de ErRh_4B_4 . Se muestra la dependencia en temperatura de la intensidad correspondiente a la señal ferromagnética y a los picos satélites respectivamente. Se observa claramente la existencia de un comportamiento histerético.

Para temperaturas inferiores a 1.2K observaron que la intensidad de las reflexiones de Bragg debidas al ordenamiento ferromagnético comenzaba a aumentar. Pero además detectaron la presencia de unos picos satélites correspondientes a una modulación del momento magnético en la dirección $(0.042a, 0.055c)$. Como se puede observar en la figura 6.5 la intensidad de estos picos satélites también presenta un comportamiento histerético, de forma que, mientras que cuando se enfría el material la modulación desaparecía bruscamente por debajo de 0.7K, cuando se calentaba la aparición se producía a 0.8K. Concluyeron que estos resultados demostraban que en una pequeña región de temperatura, el ErRh_4B_4 mostraba conjuntamente la presencia de superconductividad y orden magnético de largo alcance pero de forma espacialmente inhomogénea. Propusieron que la coexistencia de la dos fases en dicha región de temperatura podría consistir en un mosaico de regiones microscópicas superconductoras y ferromagnéticas de tamaño aproximado de 20nm. También apuntaron a una diferente

6.2. Características del ErRh_4B_4

posibilidad para dicha coexistencia consistente en la existencia de una red de vórtices espontáneos con una periodicidad de varias centenas de nanómetros.

Hasta ahora se han presentado las medidas macroscópicas más relevantes que se han realizado en este material, sin embargo, a principios de los años ochenta del siglo pasado, se realizaron también medidas de espectroscopía túnel en películas delgadas [?] y en un monocristal [94] de ErRh_4B_4 . Los resultados obtenidos de ambas medidas se muestran en la figura 6.6.

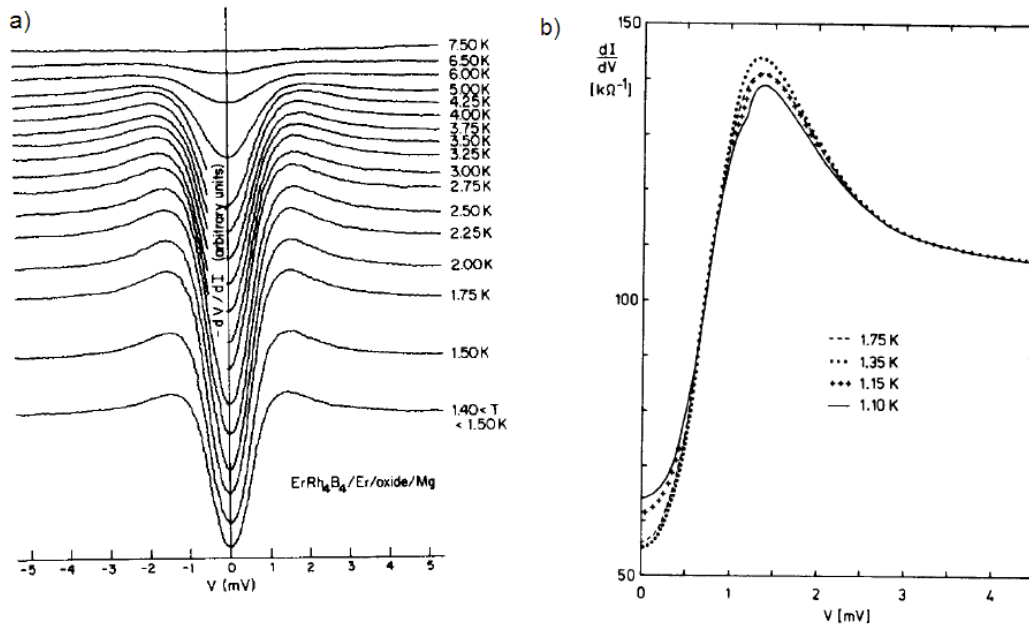


Figura 6.6: a) Medidas de espectroscopía túnel realizadas por C.P. Umbach et al. [?] en películas delgadas de ErRh_4B_4 . b) Medidas de espectroscopía túnel realizadas por U. Poppe [94] en un monocristal de ErRh_4B_4 .

Los resultados presentados por C.P. Umbach et al. fueron obtenidos a partir de medidas de espectroscopía túnel en uniones planas formadas por dos electrodos, una película delgada de ErRh_4B_4 y de magnesio respectivamente. Entre ambas se oxidaba una película de erbio a modo de barrera aislante. Estudiaron la evolución de las curvas de conductancia en función de la temperatura y obtuvieron una temperatura crítica T_{c1} de 6.9K y un valor del gap, Δ , a 1.5K de 1.25 meV. Por otro lado U. Poppe realizó sus medidas de espectroscopía en un monocristal de ErRh_4B_4 , obtuvo sus medidas de espectroscopía en uniones planas formadas por dos electrodos, ErRh_4B_4 y Au respectivamente, pero sin ningún aislante entre ambos, en vacío. En la figura 6.6 se muestran las curvas de conductancia que obtuvo para varias temperaturas. Concluyó que según se acercaba a 1.1K observaba un redondeo en la energía del gap

que podría corresponderse con la posible coexistencia del orden magnético y de la superconductividad.

A la vista de los diferentes estudios realizados previamente sobre superconductividad y magnetismo en el ErRh_4B_4 concluimos que, existen numerosos experimentos macroscópicos tales como resistividad, calor específico, susceptibilidad, que ponen de manifiesto la existencia de peculiaridades muy interesantes relacionadas con una posible coexistencia entre superconductividad y orden magnético en una región de temperaturas comprendida en torno a 0.8 y 1K. Queremos utilizar las capacidades que nos brinda el STM para poder explorar este fenómeno a escala local. A lo largo de la tesis se ha puesto de manifiesto las ventajas que nos ha aportado el uso de una punta superconductora, así que, mediante su utilización queremos caracterizar la densidad de estados del ErRh_4B_4 y estudiar la existencia de sus posibles variaciones en esta curiosa posible zona de coexistencia.

6.3. Resultados experimentales de espectroscopía túnel en ErRh_4B_4 .

6.3.1. Caracterización de la densidad de estados local en función de la temperatura.

El primer estudio que llevamos a cabo en este interesante material fue la caracterización de su densidad de estados en función de la temperatura registrando las correspondientes curvas I-V en función de la temperatura. Teniendo en cuenta la información de la que disponemos por las medidas macroscópicas realizadas anteriormente por diversos autores en el ErRh_4B_4 (como ya se ha señalado algunas de ellas incluso en la misma muestra que medimos), podríamos preguntarnos ¿qué tipo de curva cabría esperar en las distintas regiones de temperatura?

Lo que uno esperaría es que, a una temperatura en torno a 8K, T_{c1} , el ErRh_4B_4 transite a estado superconductor, teniendo en cuenta que la temperatura crítica del plomo es 7.2K, en una región de temperatura entre T_{c1} y 7.2K la curva registrada sería la correspondiente al túnel entre un superconductor y un metal normal. A una temperatura de 7.2K, el plomo transita a estado superconductor, por lo tanto, las curvas medias presentarían las características típicas del túnel entre dos superconductores. Al llegar a una temperatura aproximada de 0.8K el ErRh_4B_4 dejaría de ser superconductor y deberíamos de observar que solamente el plomo es superconductor.

Después de preparar y caracterizar convenientemente la punta de plomo tal y

6.3. Resultados experimentales de espectroscopía túnel en ErRh_4B_4 .

como se ha descrito en capítulos anteriores, se mueve el portamuestras del STM de forma que la punta plomo quede encima de la superficie del monocristal de ErRh_4B_4 . Mediante el controlador de temperaturas subimos la temperatura a 10K y comenzamos a bajarla lentamente registrando curvas I-V cada 0.05K. En la figura 6.7, se muestra un desplegable de las curvas de conductancia registradas en función de la temperatura así como las curvas de conductancia correspondiente a varias temperaturas.

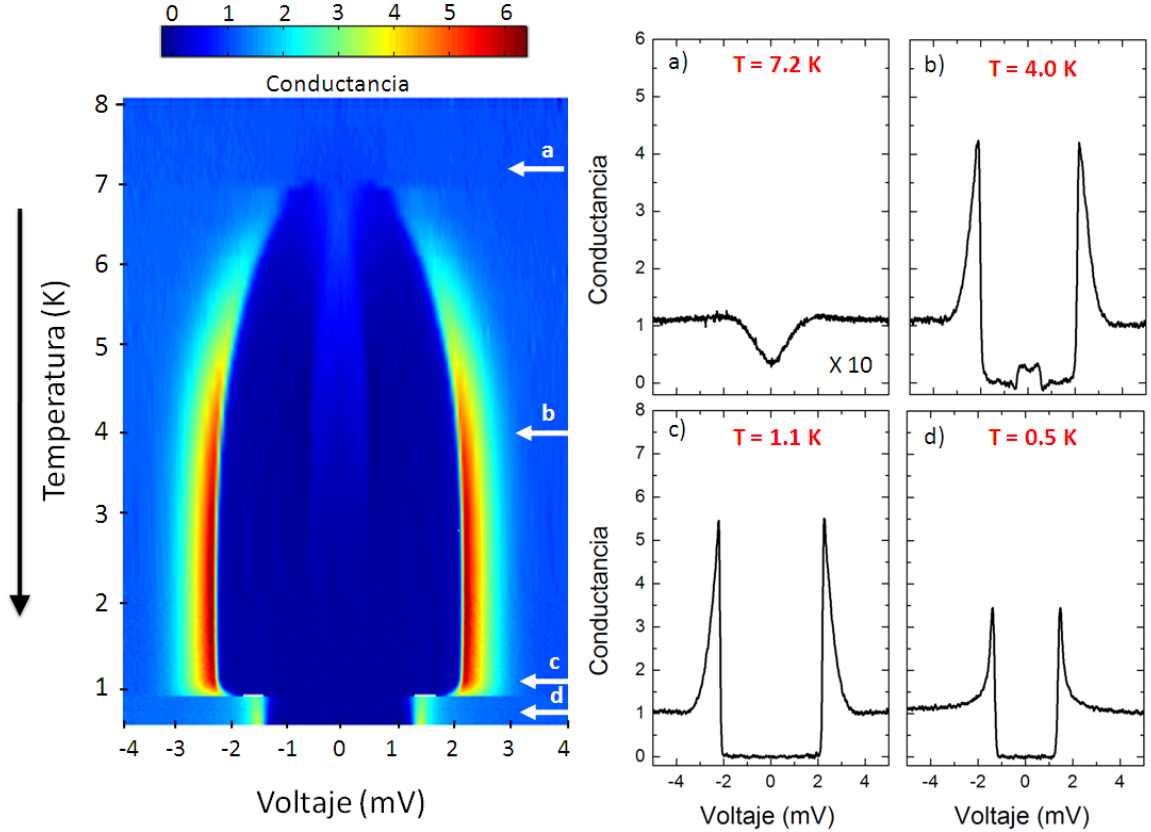


Figura 6.7: Desplegable de las curvas de conductancia registradas en función de la temperatura en el ErRh_4B_4 . A una temperatura de 8K, T_{c1} , el ErRh_4B_4 transita a estado superconductor. En el rango de temperaturas comprendidas entre T_{c1} y la temperatura crítica del plomo, 7.2K, las curvas registradas son las correspondientes al túnel entre un superconductor y un metal normal, tal y como se muestra en a). Por debajo de 7.2K se obtienen curvas típicas del túnel entre dos superconductores, b) y c). A una temperatura de 0.75K se observa un brusco cambio, el ErRh_4B_4 deja de ser superconductor y en las curvas de conductancia solamente se observan las características superconductoras debidas a la punta de plomo.

En nuestro estudio de la densidad de estados del ErRh_4B_4 en función de la temperatura observamos que, a una temperatura de 8K, T_{c1} el ErRh_4B_4 transita a estado superconductor. Al seguir bajando más la temperatura y llegar a 7.2K el plomo transita también a estado superconductor con lo que las curvas registradas por debajo

de dicha temperatura presentan, efectivamente, las características correspondientes al túnel entre dos superconductores, es decir, la presencia de picos de cuasipartículas a energías igual a la suma y diferencia de los gap de punta y muestra. Al llegar a una temperatura de 0.75K, T_{c2} el ErRh_4B_4 deja de ser superconductor y en la curva de conductancia solamente se observan las características superconductoras debidas a la punta de plomo, es decir, la densidad de estados correspondiente al ErRh_4B_4 por debajo de dicha temperatura es plana. Un aspecto relevante es que, por debajo de T_{c2} y hasta la temperatura más baja a la que podemos acceder, 0.3K, a partir de la curva de conductancia registrada, podemos obtener la densidad de estados de la punta de plomo, y comprobamos que se corresponde exactamente con la densidad de estados obtenida en nuestra caracterización previa. Es decir, el hecho de que el material se haga ferromagnético y presente una magnetización neta no nula no está afectando a la densidad de estados superconductora de la punta, de forma que la curva de conductancia $\text{Pb-ErRh}_4\text{B}_4$ medida cuando el material se encuentra en estado ferromagnético es exactamente la misma que la que se registraría sobre un metal normal, por ejemplo, Pb-Au . Cabe destacar que estas medidas se han realizado para las diferentes orientaciones del cristal (orientado según el eje a y según el eje c , caracterizado por rayos X) encontrándose idénticos resultados.

Antes de proceder a un análisis exhaustivo de las peculiaridades de las curvas de conductancia en la posible región de coexistencia(0.8-1K), vamos a fijarnos en la curva de conductancia correspondiente a una temperatura fuera de dicha zona, $T=1.1\text{K}$.

Como ya se ha mencionado en otros capítulos, dada una temperatura y conocida la densidad de estados de la punta podemos obtener, a partir de las curvas de conductancia, la densidad de estados correspondientes a la muestra. En la figura 6.8 se muestra la curva de conductancia registrada a 1.1K y la correspondiente densidad de estados del ErRh_4B_4 obtenida a partir de la misma a dicha temperatura.

Lo primero que observamos es que la densidad de estados del ErRh_4B_4 obtenida, dista mucho de ser la esperada según la teoría BCS para un superconductor con un único valor de gap. La densidad de estados se caracteriza por ser estrictamente cero hasta una energía de 0.75 meV y por presentar un pico de cuasipartículas redondeado cuyo máximo se sitúa a una energía de 1.2 meV, lo que hemos definido como $\Delta_{\text{ErRh}_4\text{B}_4}$. Es tipo de densidad de estados redondeada recuerda bastante a las propuestas (según se discutió en el capítulo 2) por K. Maki [34] cuando, debido a la presencia de distintas perturbaciones, como el campo magnético, se producían efectos de rotura de pares de Cooper.

6.3. Resultados experimentales de espectroscopía túnel en ErRh_4B_4 .

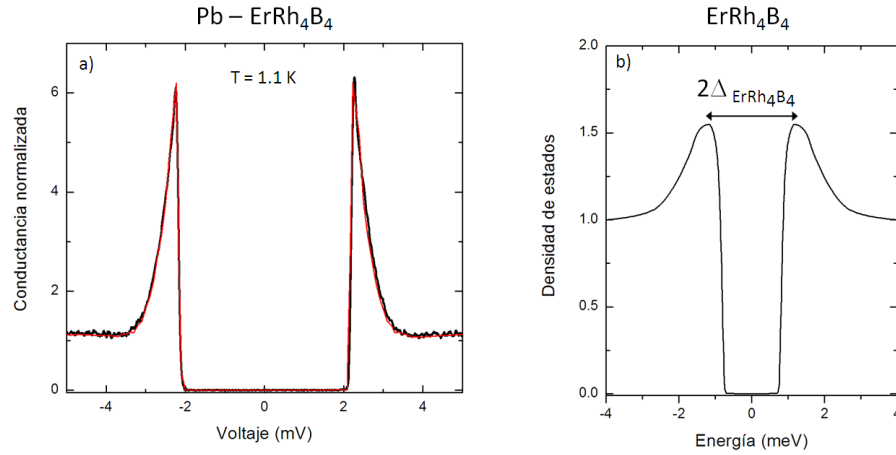


Figura 6.8: a) En negro, la curva de conductancia Pb- ErRh_4B_4 experimental registrada a una temperatura igual a 1.1K. Dado que se conoce la densidad de estados de la punta de plomo a dicha temperatura podemos obtener de la curva de conductancia la densidad de estados del ErRh_4B_4 a dicha temperatura b) Densidad de estados obtenida para el ErRh_4B_4 a una temperatura de 1.1K. Se caracteriza por ser estrictamente cero hasta una energía de 0.75 meV y por presentar un pico de cuasipartículas redondeado cuyo máximo se sitúa a una energía de 1.2 meV, que es lo que definiremos como $\Delta_{\text{ErRh}_4\text{B}_4}$. Si convolucionamos esta densidad de estados con la correspondiente a la punta de plomo a dicha temperatura se obtiene la curva roja en a) que coincide con la experimental.

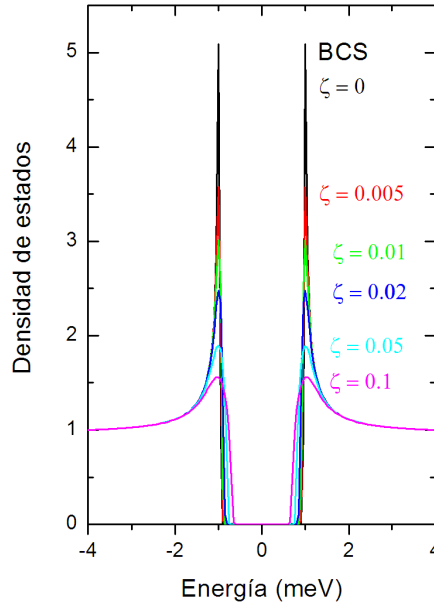


Figura 6.9: Variación de la densidad de estados superconductor propuesta por Maki [34] en función del parámetro ζ que da cuenta de los efectos de rotura de pares de Cooper.

Podríamos suponer que la existencia de un posible desorden en la red de los átomos de erbio (paramagnética a dicha temperatura) podría dar lugar a este fenómeno. Aunque tampoco se podría descartar una intrincada dependencia del gap superconductor en la superficie de Fermi. En cualquier caso, lo que observamos es que esta forma redondeada de la densidad de estados se mantiene en función de la temperatura y que, el valor del gap, $\Delta_{\text{ErRh}_4\text{B}_4}$ en función de la temperatura sigue la evolución dada por la teoría BCS, figura 6.10.

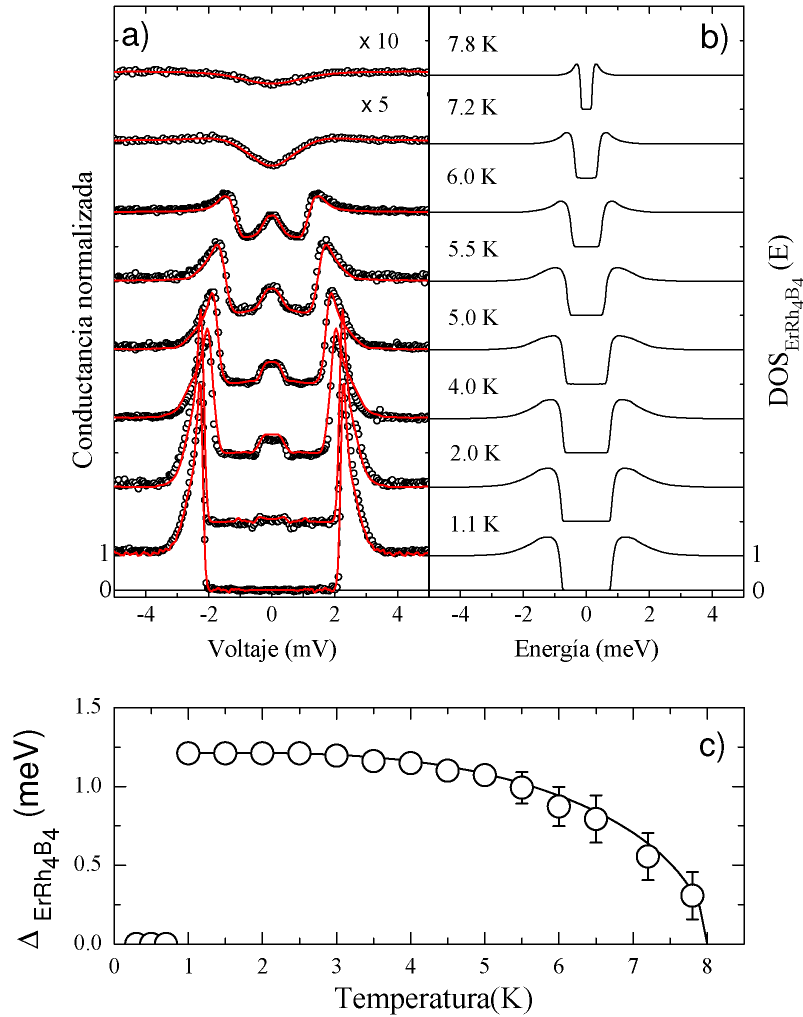


Figura 6.10: a) Dependencia en temperatura de las curvas experimentales de conductancia. b) Densidad de estados del ErRh_4B_4 en función de la temperatura obtenida a partir del análisis de los datos experimentales. c) Dependencia en temperatura del máximo de la densidad de estados, $\Delta_{\text{ErRh}_4\text{B}_4}$

6.3. Resultados experimentales de espectroscopía túnel en ErRh_4B_4 .

6.3.2. Evolución de la densidad de estados cerca de la transición ferromagnética

En el apartado anterior se ha presentado la densidad de estados que caracteriza al ErRh_4B_4 y su correspondiente evolución con la temperatura hasta T_{c1} . Ahora nos preguntamos ¿podemos observar alguna característica peculiar en dicha densidad de estados según nos acercamos a la transición ferromagnética?

Para seguir la evolución de la densidad de estados cerca la transición ferromagnética se registran curvas de corriente frente a voltaje en un rango de temperaturas entre 0.3 y 2K cada 0.01K. Esta medida se realiza en el mismo punto subiendo y bajando la temperatura, de forma que podemos investigar cómo se produce la transición de ferromagnético a superconductor (calentando) y de superconductor a ferromagnético (enfriando). En la figura 6.11 se muestran los resultados obtenidos.

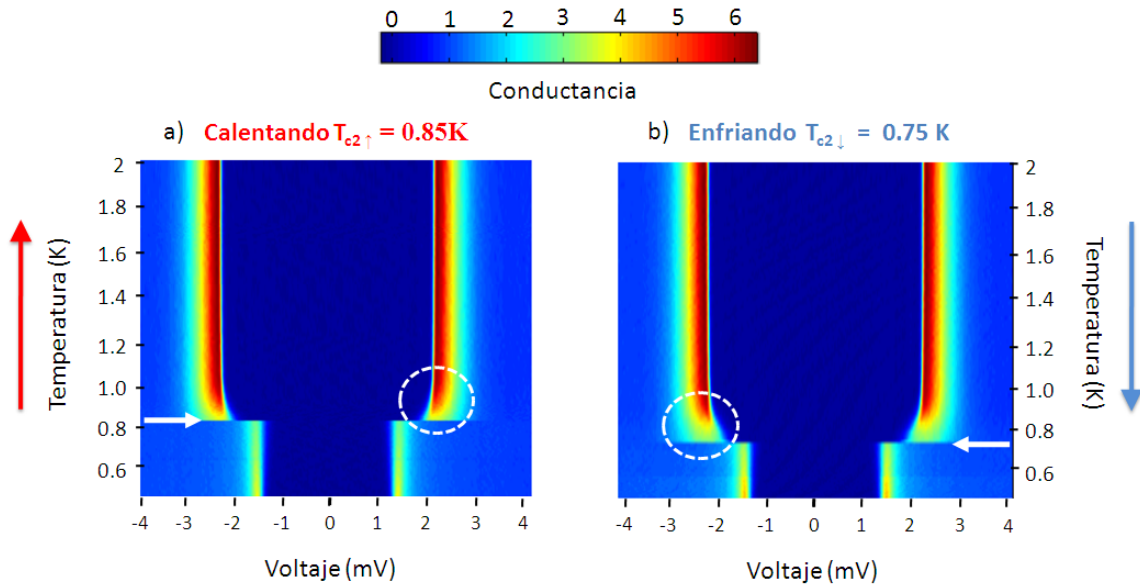


Figura 6.11: Desplegable de las curvas de conductancia medidas incrementando la temperatura, a), y disminuyéndola, b). Se puede observar claramente la existencia de una cierta histéresis: mientras que en la evolución obtenida aumentando la temperatura la transición ocurre a una temperatura, $T_{c2\uparrow}$ de 0.85K, al enfriar, la transición tiene lugar a 0.75K, $T_{c2\downarrow}$. El círculo blanco discontinuo indica que la forma de las curvas cerca de la temperatura de la transición es diferente en ambas evoluciones.

Lo primero que se observa claramente en las curvas registradas es la existencia de una cierta histéresis. La temperatura a la que se produce la transición de ferromagnético a superconductor cuando se incrementa la temperatura, $T_{c2\uparrow}$, es de 0.86K, mientras que cuando se disminuye la temperatura, la transición de superconductor a ferromagnético, $T_{c2\downarrow}$, ocurre a 0.77K. Esta histéresis observada está en total acuerdo con la reportada por

las medidas macroscópicas anteriormente citadas. Si nos fijamos detalladamente en las curvas registradas en ambos casos, además de la mencionada histéresis, se pueden observar importantes diferencias entre ellas. Por ejemplo, la altura del pico de cuasipartículas situado a la suma de gaps, evoluciona de forma diferente en el proceso de enfriamiento que en el de calentamiento. Esto puede observarse en la figura 6.11 donde se ha marcado con un círculo blanco de trazo discontinuo tal diferencia. Pero para poder explicar estas diferencias existentes y mostrarlas con la mayor claridad posible, se recogen, en la figura 6.12, algunas de las curvas registradas en ambos procesos.

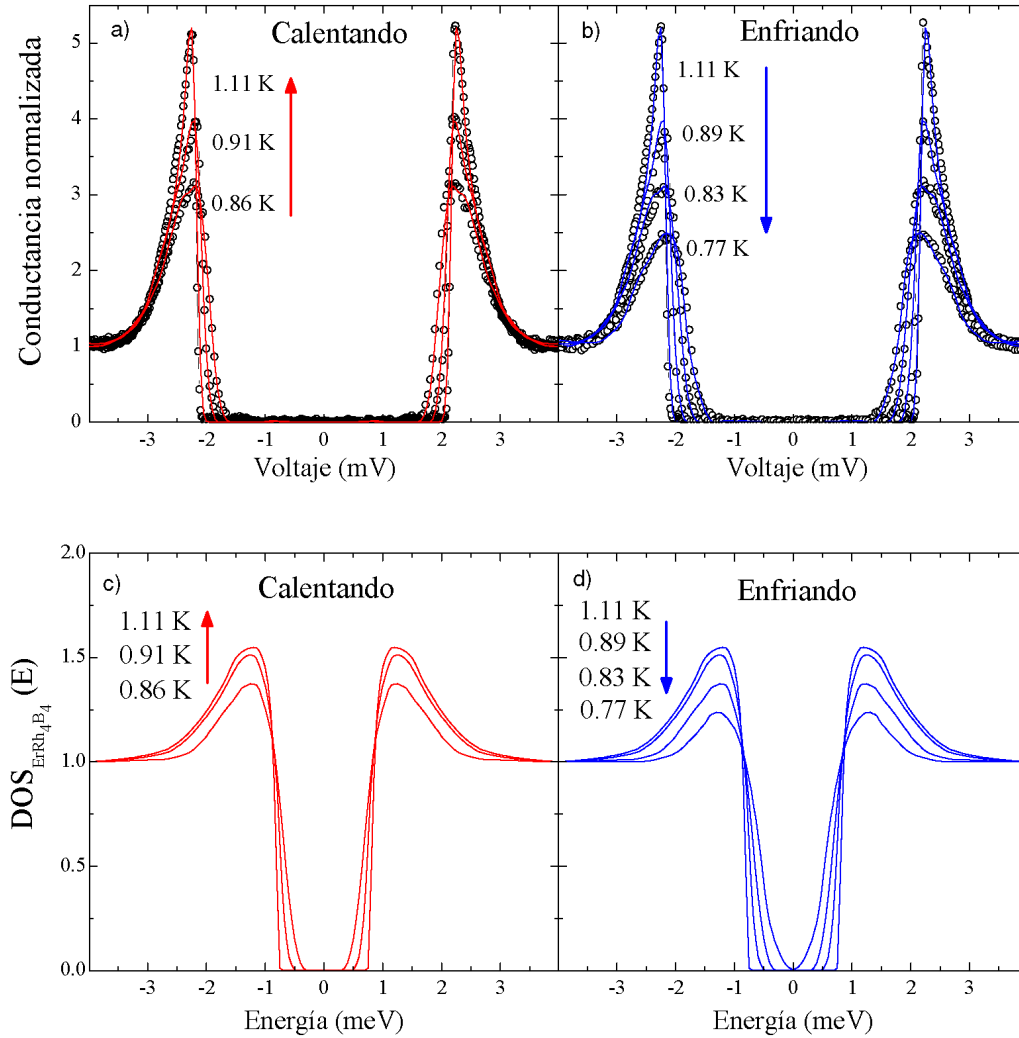


Figura 6.12: Curvas experimentales de conductancia túnel medidas cerca de la transición ferromagnética durante un proceso de calentamiento, a), y de enfriamiento b). En c) y d) se muestran la densidad de estados del ErRh_4B_4 obtenida a partir de ellas.

Lo que observamos es que, al calentar, la superconductividad aparece bruscamente

6.3. Resultados experimentales de espectroscopía túnel en ErRh_4B_4 .

en la muestra a una temperatura $T_{c2\uparrow}$ de 0.86K. La curva registrada a dicha temperatura se encuentra muy redondeada. A medida que se incrementa la temperatura, la curva se *afila* cada vez más hasta que, al llegar a una temperatura en torno a 1K deja de hacerlo y se queda estable con dicha forma. A partir de estas curvas de conductancia podemos obtener la evolución de la densidad de estados del ErRh_4B_4 durante el proceso de calentamiento. Se tiene que, tanto en la curva de conductancia correspondiente a 0.86K como en las registradas hasta una temperatura bien dentro de la fase superconductora, $T=1.1\text{K}$, la posición del máximo de los picos de cuasipartículas se encuentra a 1.2 meV, $\Delta_{\text{ErRh}_4\text{B}_4}$. Sin embargo, a 0.86K los picos se encuentran mucho más redondeados, de forma que, el intervalo de energía donde la densidad de estados del ErRh_4B_4 es estrictamente cero se reduce a 0.3 meV, mucho menor que el valor 0.75 meV que se obtiene a 1.1K.

Cuando se realiza el proceso de enfriamiento, se encuentran curvas de conductancia túnel exactamente idénticas a las obtenidas durante el calentamiento, sin embargo las temperaturas a las que se obtienen dichas curvas son menores en el proceso de enfriamiento que en el de calentamiento. La transición del estado superconductor al ferromagnético también ocurre bruscamente. Sin embargo, un aspecto relevante es que, la curva que se registra justo antes de que se produzca la transición, (ver curva a 0.77 K en la figura 6.12 b)) presenta características mucho más redondeadas que la primera curva en la que se tiene superconductividad en el ErRh_4B_4 en el proceso de calentamiento (ver curva a 0.86 K en la figura 6.12 a)). A partir de la curva de conductancia a 0.77K obtenemos la densidad de estados del ErRh_4B_4 a dicha temperatura y se observa que se pierde por completo el intervalo de densidad de estados igual a cero, es decir, se tiene superconductividad *gapless*, sin gap. Este tipo de curva nunca se observa cuando se realiza el proceso de calentamiento.

En la figura 6.13 se muestra la dependencia en temperatura del intervalo de densidad de estados estrictamente cero y del gap superconductor tanto en el proceso de calentamiento como en el de enfriamiento.

En este punto conviene hacer una mención importante. En este experimento de nuevo se pone manifiesto las ventajas que la espectroscopía túnel con punta superconductora supone. En la figura 6.12 se han mostrado las densidades de estados del ErRh_4B_4 obtenidas a partir de las curvas de conductancia experimentales. Gracias a que la curva de conductancia se corresponde con la convolución de dicha densidad de estados y la de la punta superconductora de plomo hemos sido capaces de detectar estas pequeñas variaciones en la densidad de estados que se producen en torno a la transición.

Dichos detalles (redondeo del pico de cuasipartículas, disminución del intervalo de densidad de estados igual a cero) hubieron pasado totalmente desapercibidos si la medida se hubiera realizado con una punta de un metal normal.

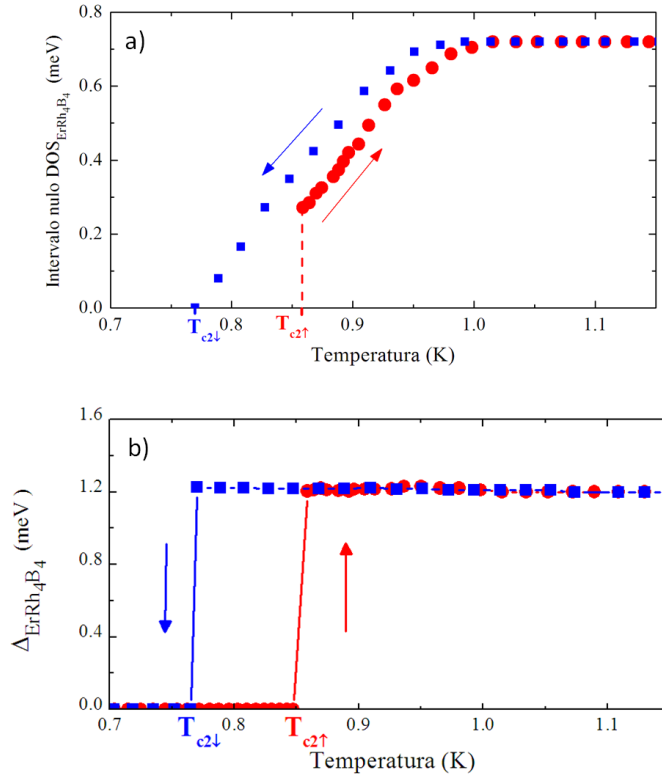


Figura 6.13: a) Evolución de $\Delta_{\text{ErRh}_4\text{B}_4}$ con la temperatura enfriando (azul) y calentando (rojo), puede observarse que su valor es el mismo en función de la temperatura, enfriando o calentando. b) Anchura del intervalo de densidad de estados nula durante el enfriamiento (azul) y el calentamiento (rojo) respectivamente.

Según se señaló en apartados anteriores, las medidas de difracción de neutrones [92] realizadas precisamente en el cristal que hemos estudiado, pusieron de manifiesto la existencia de picos satélites correspondientes a una modulación del momento magnético en la dirección $(0.042a, 0.055c)$ (figura 6.5). La región de temperaturas en la que se detectaba la presencia de dichos picos coincide con la región en la que, en nuestras medidas de espectroscopía túnel, detectamos cambios en la anchura del intervalo de la densidad de estados igual a cero del ErRh_4B_4 . Además, la intensidad de dichos picos crece a valores mucho mayores durante el enfriamiento a $T_{c2\downarrow}$ que durante el calentamiento a $T_{c2\uparrow}$. Claramente el redondeo en la densidad de estados del ErRh_4B_4 que hemos obtenido muestra directamente el efecto de este tipo de ordenamiento magnético

6.3. Resultados experimentales de espectroscopía túnel en ErRh_4B_4 .

en la densidad de estados superconductora. Su efecto es mucho mayor cuando los momentos asociados con el estado modulado magnéticamente son mayores (a $T_{c2\downarrow}$) y donde observamos el peculiar régimen gapless.

La densidad de estados superconductora en la fase modulada magnéticamente ha sido calculada cualitativamente [81]. Dichas predicciones coinciden con nuestras observaciones. Dentro de este escenario, mientras que el parámetro de orden superconductor, $\Delta_{\text{ErRh}_4\text{B}_4}$ no se ve modificado, la presencia de una magnetización finita en algunas direcciones conduce a selectivos efectos de rotura de pares de Cooper que producen una fuerte anisotropía del gap. De esta forma, existirán regiones de gap nulo a lo largo líneas formadas por momentos magnéticos orientados de igual manera.

En conclusión, hemos obtenido que la evolución con la temperatura de la densidad de estados superconductora sigue la dependencia en temperatura de las señales magnéticas encontradas en experimentos previos de difracción de neutrones. Hemos demostrado que la fase modulada magnéticamente produce fuertes efectos en la densidad de estados superconductora.

6.3.3. Estudio de las variaciones espaciales de la densidad de estados.

Después de haber caracterizado la evolución de la densidad de estados cerca de la transición ferromagnética y hasta T_{c1} , nos preguntamos ¿se observarán distintos tipos de comportamientos en diferentes puntos de la superficie?

De nuevo aquí aprovechamos las posibilidades que nos brinda el STM para poder hacer un estudio espectroscópico a escala local. De esta forma, a una temperatura de 1.2K, cuando el orden superconductor ya está bien establecido, realizamos una imagen de espectroscopía. En la figura 6.14 se muestra el resultado obtenido. En la imagen de espectroscopía se representa a qué voltaje se encuentra el pico de cuasipartículas correspondiente a la suma de gaps (de la punta y de la muestra).

Lo primero que nos llama la atención es que no se tiene el mismo tipo de curva en toda la imagen. Recordemos por ejemplo que en el caso del plomo la curva de conductancia medida era exactamente la misma en cualquier punto de la superficie. Obviamente la densidad de estados de la punta del plomo no va a variar, así que las variaciones que se observan se deben a que la densidad de estados del ErRh_4B_4 no es la misma en todos los puntos de la superficie. Las regiones que presentan distintos tipos de curvas guardan cierta correlación con la topografía.

Tal y como se puede observar en la figura 6.14, el valor de la suma de gaps que

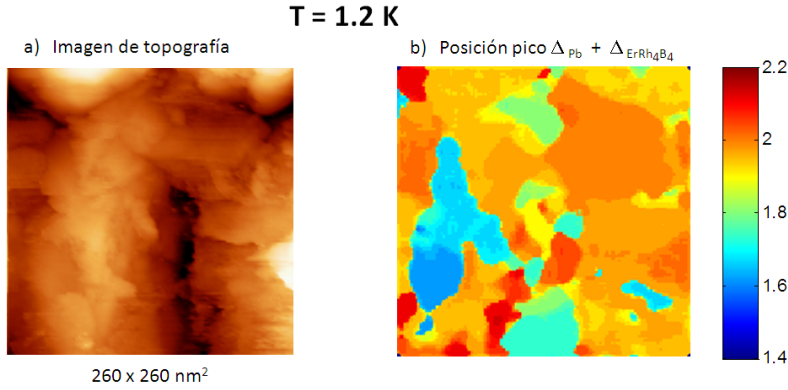


Figura 6.14: a) Imagen de topografía de 260nm de lado en la que se realiza el estudio espectroscópico. b) Imagen de espectroscopía a 1.2K correspondiente a la posición del pico de cuasipartículas situado a la suma de gaps.

aparece mayoritariamente es el que se corresponde al color anaranjado en la escala mostrada. Es decir, las curvas que se tienen en dichas regiones son exactamente las mismas que las discutidas en los apartados previos. Sin embargo, se pueden observar ciertas zonas (azuladas) en las que el valor del gap es considerablemente menor que en las anteriores. El hecho de que existan estas zonas podría justificarse con la existencia de posibles defectos en superficie estructurales o de composición que hacen que el cristal no presente las características idóneas. Prueba de ello es que si se realiza una rampa de temperatura incrementando la temperatura en una zona *naranja* y en una *azul* el resultado es diferente, figura 6.15:

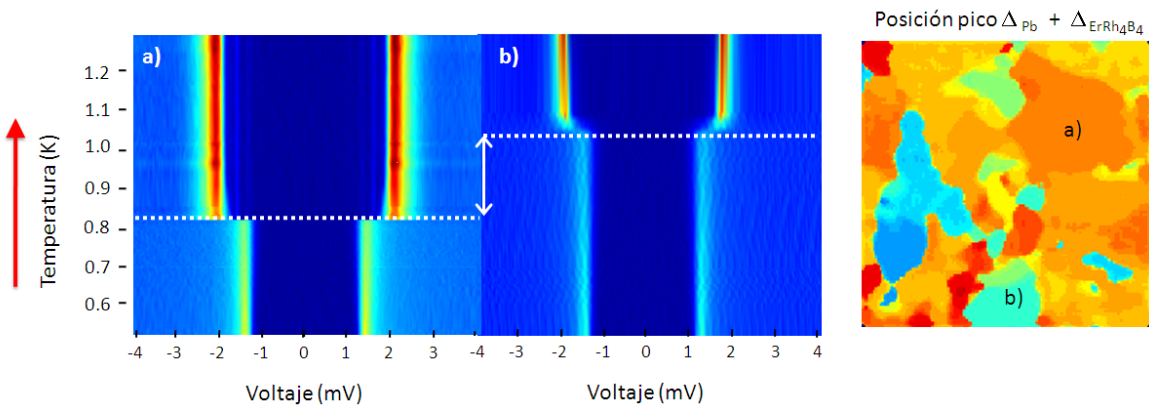


Figura 6.15: a) Curvas de conductancia en función de la temperatura realizadas en una zona en la que el tipo de curva se corresponde con un valor mayor de la posición del pico a la suma de gaps. b) Análogo pero en una zona en la que dicho valor era considerablemente menor.

Lo que se observa es que en las zonas naranjas la transición ocurre, según lo

6.3. Resultados experimentales de espectroscopía túnel en ErRh_4B_4 .

esperado a 0.85K. Sin embargo, en la zona donde la superconductividad del ErRh_4B_4 aparece más deprimida, la transición de ferromagnético a superconductor ocurre a una temperatura de 1.05K. Ahora bien, el hecho de que ocurra a una temperatura mayor es la única diferencia existente, ya que, presenta también una histéresis de aproximadamente 0.1K según se enfríe o se caliente, y la forma en la que evolucionan las curvas cerca de la transición es análoga.

El hecho de que podamos sondear localmente la muestra nos ha permitido encontrar este tipo de zonas. Su existencia justificaría que en las medidas macroscópicas, en las que se hace un promedio sobre toda la muestra, se tenga cierta anchura en la transición. Por otra parte, gracias a nuestra sonda local podemos elegir la zona idónea para realizar las medidas.

6.3.4. Detección a escala atómica de los momentos magnéticos del erbio

En una de las zonas *naranjas*, podemos obtener fácilmente resolución atómica. En la figura 6.16 se muestra la imagen de topografía obtenida en la que se puede observar una red atómica rectangular espaciada 7.4 y 5.2 Å. En este caso el cristal se encontraba orientado según el eje a , así que teniendo esto en cuenta y las distancias atómicas que obtenemos podemos suponer que lo que estamos viendo son los átomos de erbio del plano (001).

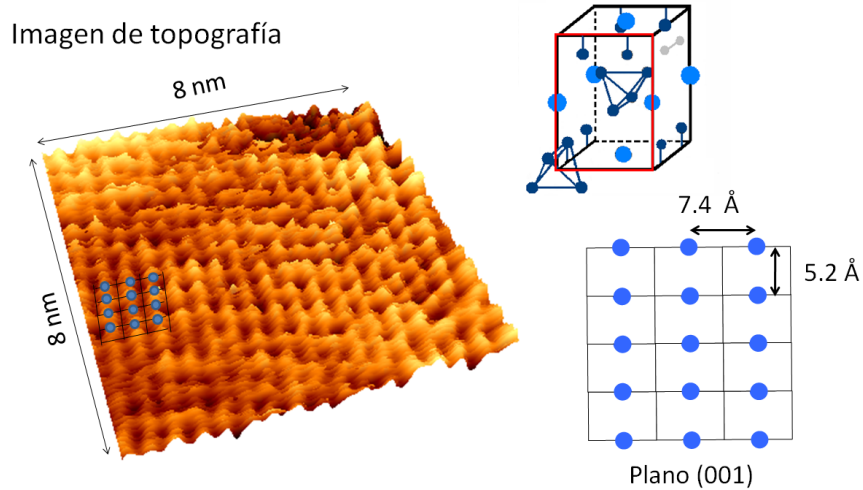


Figura 6.16: Imagen de topografía a corriente constante de 8nm de lado donde se observa claramente resolución atómica. El cristal estaba orientado según el eje a , y dadas las distancias interatómicas que obtenemos se puede considerar que lo que estamos viendo en la imagen de topografía se corresponde con los átomos de erbio del plano (001).

Si en esta imagen de topografía registramos curvas de conductancia a una temperatura de 1.8K observamos que, la curva de conductancia tiene la forma discutida en los apartados anteriores, pero, si miramos en detalle la zona dentro del gap aparece una estructura bastante curiosa. En la figura 6.17 se muestran dos curvas de conductancia registradas en esta zona con resolución atómica. En el zoom a energías menores que el gap se observa la presencia de un pico a voltaje cero debido a la corriente Josephson, también se pueden observar los picos correspondientes a las excitaciones térmicas. A un voltaje de aproximadamente 1.3mV, en una de las curvas se observa claramente la existencia de un tercer pico, mientras que en la otra curva dicho pico no aparece.

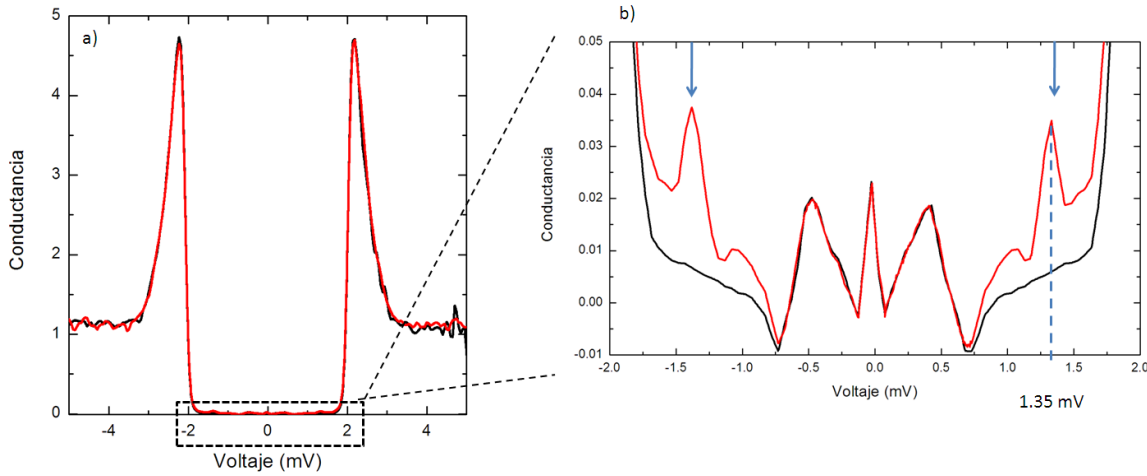


Figura 6.17: a) Se muestran dos curvas de conductancia obtenidas a 1.8K en la región de topografía con resolución atómica anteriormente mostrada. b) Zoom de dichas curvas de conductancia en la zona de voltajes menores que el gap. Se observa la presencia del pico a voltaje cero debido a la corriente Josephson y de los picos correspondientes a las excitaciones térmicas. En una de las curvas, a un voltaje aproximado de 1.3mV, aparece también un curioso pico que sin embargo no se observa en la otra curva mostrada.

Si en esta superficie con resolución atómica se registran curvas de conductancia a lo largo de una línea que pasa por tres posiciones atómicas (ver figura 6.18) y se representa el valor de la conductancia al voltaje al que aparece este pico en función de la distancia, obtenemos que, el pico aparece mucho más marcado en las curvas tomadas justamente sobre una posición atómica, decrece rápidamente a medida que nos alejamos de dicha posición de forma que, en la curva registradas en una posición inter-atómica, no se detecta la presencia de dicho pico, figura 6.18.

6.3. Resultados experimentales de espectroscopía túnel en ErRh_4B_4 .

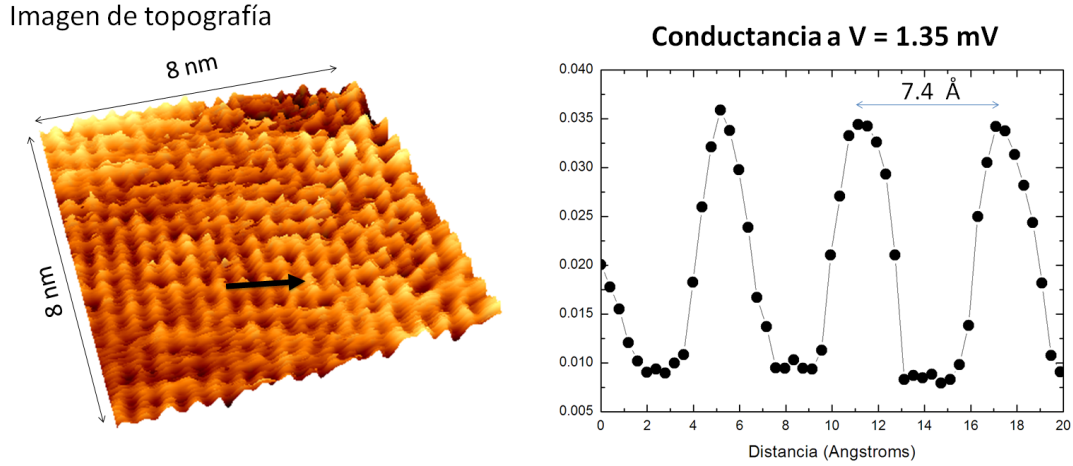


Figura 6.18: Se vuelve a mostrar la imagen de topografía con resolución atómica obtenida. A lo largo de la línea indicada con la flecha, se toman 50 curvas de conductancia. Si se representa el valor de la conductancia a voltaje 1.35mV en función de la distancia se tiene que, justamente sobre las posiciones atómicas el pico alcanza su valor máximo, decrece rápidamente a medida que nos alejamos de dicha posición y se anula por completo en la posición inter-atómica.

Además, observamos que en algunas ocasiones, en otras imágenes de topografía, es posible observar la presencia de un segundo pico, o inclusive de más (figura 6.19). Podríamos pensar que estos picos pudieran deberse a posibles fenómenos de reflexión de Andreev, pero varios hechos nos llevan a descartar esta idea. Por una parte, tal y como se observa en la figura 6.17, la curva que posee pico y la que no lo presenta, se diferencian únicamente en esta peculiaridad, ya que el resto de la curva es exactamente igual. Además, el valor de la corriente Josephson es igual en ambas, así que si la existencia del pico se debiera a un pequeño cambio en la conductancia que hiciera que en unas determinadas posiciones se pudiera ver una mayor contribución de la reflexiones de Andreev que en otra, esto se traduciría en otros cambios en la curva, entre ellos un aumento en el valor de la corriente Josephson. Por otro lado, en una de las curvas de conductancia en la que se observaron numerosos picos, se aumentó progresivamente la temperatura y se obtuvo que, independientemente del valor de la temperatura, los picos permanecían a su voltaje correspondiente 6.19. Es decir, si estos picos mostraran la contribución a la conductancia debida a fenómenos de reflexiones de Andreev, al subir la temperatura deberían de ir desplazándose hacia valores menores de voltaje, tal y como lo hace el valor del gap. Entonces, ¿a qué se debe la existencia de estos picos?

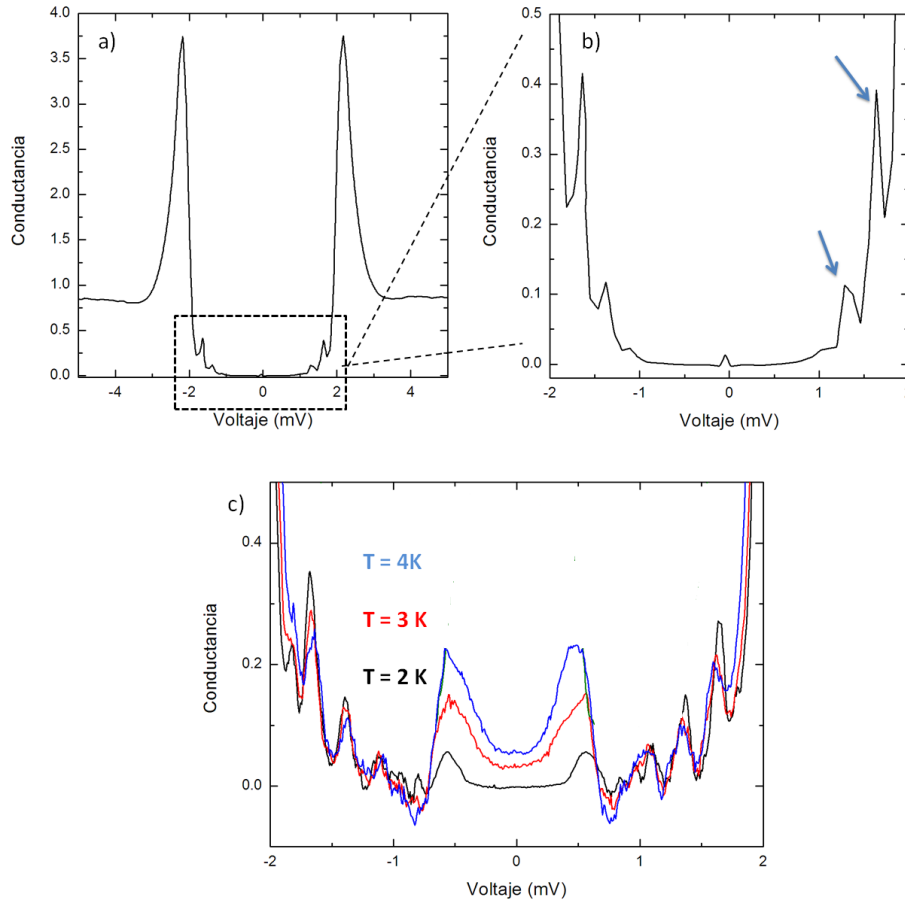


Figura 6.19: a) Curva de conductancia a 1.2K en la que se observa la presencia de varios picos. b) Zoom de dicha curva. c) Zoom de varias curvas de conductancia en función de la temperatura en las que se observa claramente la presencia de varios picos (además de los debidos a las excitaciones térmicas). Puede apreciarse que independientemente del valor de la temperatura los picos permanecen en la misma posición.

En los años 60 del siglo pasado varios trabajos, entre ellos el de H. Shiba [98] y el de A. I. Rusinov [99], predijeron la existencia de estados localizados producidos por la presencia de impurezas magnéticas en superconductores (llamados estados Shiba). Consideraron fenómenos de rotura de pares debidos a la presencia de dichas impurezas magnéticas en el superconductor y encontraron la existencia de estados localizados de cuasipartículas con energías inferiores al gap superconductor en las proximidades del átomo de la impureza. Por aquel entonces, no se disponían de las técnicas experimentales necesarias que permitieran la observación directa de estos estados, así que este tema quedó un poco en el olvido hasta que en 1997 Yazdani et al. [100] utilizaron un STM para

6.3. Resultados experimentales de espectroscopía túnel en ErRh_4B_4 .

estudiar estos estados debidos a las impurezas. Después de este experimento, Hudson et al. [101] entre otros, han utilizado el STM para observar también este tipo de estados localizados en superconductores de alta temperatura crítica.

Recientemente, C.P. Moca et al. en un trabajo teórico [102] consideraron el caso del superconductor multibanda MgB_2 dopado con manganeso tal y como se muestra en la figura 6.20. En tal caso, uno de cada dos átomos de magnesio se sustituye por un átomo de manganeso, lo que equivale a una elevada concentración de los mismos. En tal situación, la estructura de niveles electrónicos del ión de manganeso se desdobla por efectos del campo cristalino, de forma que se tienen dos niveles, $=\pm 1$ y $=\pm 2$ que están degenerados, y un nivel $=0$ que no presenta degeneración. Lo especialmente relevante es que en sus cálculos C.P. Moca et al. obtuvieron que estos estados electrónicos darían lugar a estados Shiba que se manifestarían en la densidad de estados del material por picos a energías inferiores al gap superconductor.

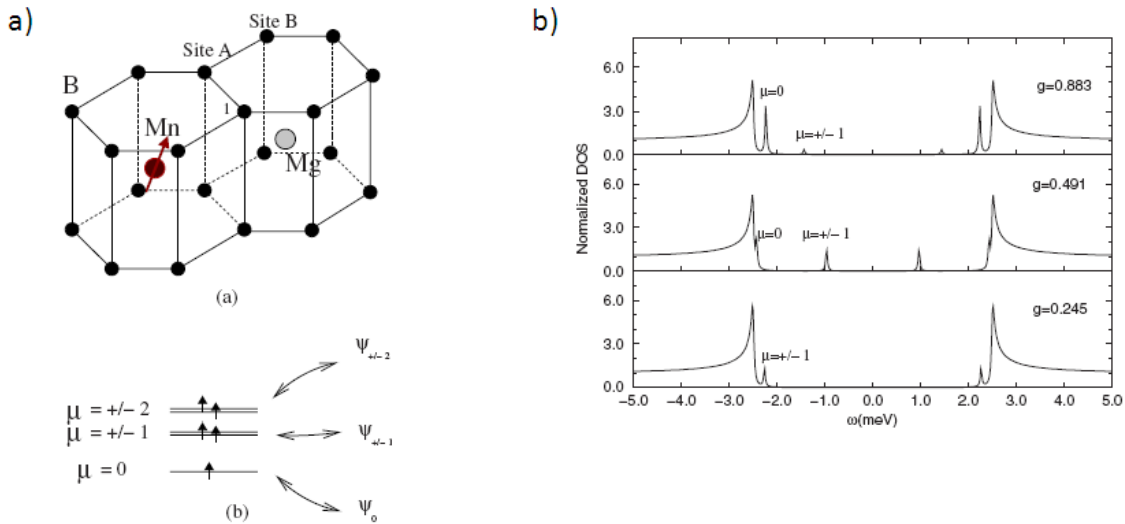


Figura 6.20: a) Posición del átomo de manganeso en el MgB_2 propuesta por C.P. Moca et al [102] y su correspondiente estructura de niveles desdoblada por efectos del campo cristalino. b) Presencia en la densidad de estados de picos a energías inferiores que el gap superconductor debida a la existencia de estados Shiba originados por el manganeso. El MgB_2 es un superconductor multibanda, en este estudio se consideró también ese hecho y el parámetro g da cuenta de la interacción entre las bandas, de modo que dependiendo de cómo sea la interacción entre las bandas las energías a las que aparecen los estados Shiba cambiarán.

Nuestro caso se parece bastante a este cálculo realizado por C.P. Moca. Podríamos suponer que los picos que observamos en las curvas de conductancia se deben a estados Shiba originados por los momentos magnéticos de los iones de erbio existentes en la red cristalina del ErRh_4B_4 . Al comienzo de este capítulo se mostraron medidas de calor

específico realizadas en este material por W.A. Fertig Fertig1977. En la figura 6.21, se vuelve a mostrar dicha medida y se compara con la correspondiente al material isoestructural LuRh_4B_4 no magnético obtenida por L.D. Woolf et al. [103]. A partir de la comparación de ambas, puede observarse que la curva de calor específico correspondiente al ErRh_4B_4 , presenta un fondo redondeado con curvatura negativa. Se puede estimar este exceso de capacidad calorífica existente en el ErRh_4B_4 a partir de la medida del calor específico en LuRh_4B_4 . Este exceso presenta lo que se conoce como anomalía de Schottky. Es decir, a bajas temperaturas, los materiales cristalinos presentan una dependencia de la capacidad calorífica aproximadamente proporcional al cubo de la temperatura. Esta capacidad calorífica corresponde a la población de fonones. En un compuesto magnético se tendrá, superpuesta a esta función, un pico correspondiente a la temperatura a la que se pueblan los niveles de energía magnéticos.

L.P. Woolf ajustaron esta anomalía de Schottky encontrada proponiendo el diagrama de niveles electrónicos para el ión de erbio que se muestra en la figura 6.21. Dicho diagrama consiste en un nivel de energía cero y varios niveles excitados; el responsable de este desdoblamiento es el campo cristalino.

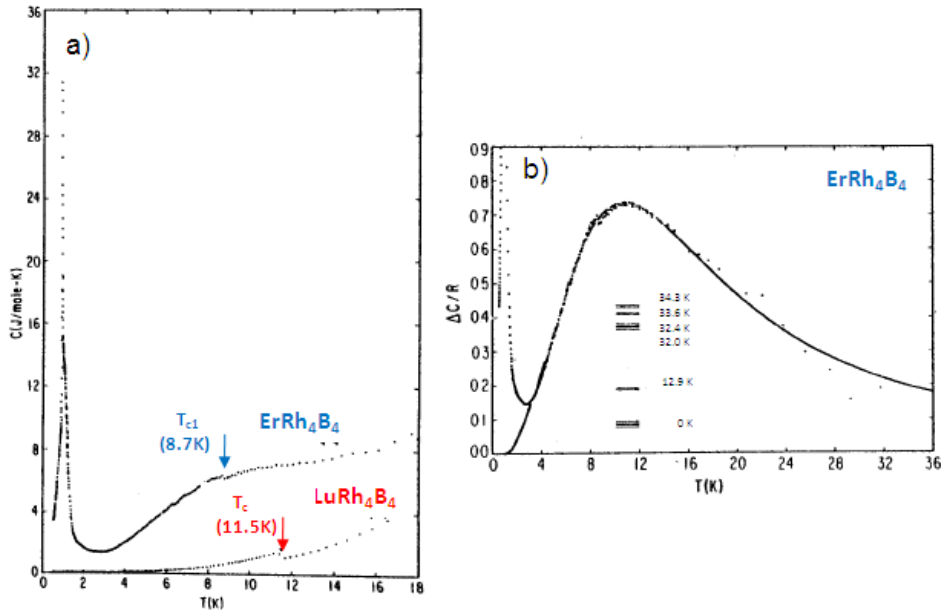


Figura 6.21: a) Curva de calor específico en función de la temperatura obtenida en el ErRh_4B_4 y en el LuRh_4B_4 [103]. b) De la comparación de ambas se puede obtener el exceso de calor específico en el ErRh_4B_4 que presenta una anomalía de Schottky. Dicha anomalía se puede ajustar perfectamente proponiendo un diagrama de niveles electrónicos para el ión de erbio consistente en un nivel a energía cero y varios niveles excitados a energías de 12.9, 32.0, 32.4, 33.6, y 34.3K.

6.4. Conclusiones

Por lo tanto, concluimos que los picos que observamos en las curvas de conductancia, son debidos a estados Shiba producidos por el momento magnético del ión de erbio. El pico que en la curva de conductancia observamos a un voltaje de 1.35mV, se corresponde a la presencia de un pico en la densidad de estados del ErRh_4B_4 a energía cero, ya que recordemos que en la curva de conductancia se tiene la convolución con la densidad de estados del plomo ($\Delta_{Pb}=1.35\text{meV}$). Los distintos picos que observamos a energías mayores se deberán a los sucesivos niveles electrónicos.

6.4. Conclusiones

En este capítulo se ha obtenido, a partir de las curvas de conductancia adquiridas con espectroscopía túnel de barrido con punta superconductora, la densidad de estados del superconductor reentrante ErRh_4B_4 .

Se ha demostrado cómo mediante un detallado análisis centrado en la región de transición de superconductor a ferromagnético, se han encontrado efectos de rotura de pares que pueden ser explicados en términos de la existencia de un ordenamiento magnético modulado de los iones erbio que coexiste con un orden superconductor, tal y como ha sido propuesto para este material.

Se ha seguido la evolución de su densidad de estados en función de la temperatura hasta que el material deja de ser superconductor, $T_{c1} = 8\text{K}$, observándose que sigue la evolución dada por la teoría BCS.

También se ha mostrado, que el análisis de las curvas de espectroscopía túnel tomadas con resolución atómica nos ha permitido descubrir la existencia de unos pequeños picos que podrían estar asociados a los estados Shiba originados por los momentos magnéticos de los iones de erbio.

Resumen y conclusiones generales

En este trabajo se han discutido los resultados obtenidos, utilizando microscopía y espectroscopía túnel de barrido, en varios materiales superconductores cuyos comportamientos responden a una fenomenología influenciada por la coexistencia y/o competición con otros órdenes. Para realizar dichos estudios se ha hecho un desarrollo espectroscópico previo, que constituye una parte importante de este trabajo, consistente en el estudio del comportamiento, bajo campo magnético, de las puntas superconductoras de plomo. Aunque el uso de puntas superconductoras en STM y STS tiene cierta tradición en el LBTUAM, hacía falta un estudio experimental detallado para extraer de forma consistente la información que los experimentos ofrecen, especialmente aquellos en campo magnético. La competencia entre el magnetismo y la superconductividad se manifiesta en este sistema físico de una forma singular. Tal como se ha mostrado en el capítulo 4, la región apical de la punta (la nanopunta), la cual está siempre penetrada por el campo, constituye un superconductor cuyo comportamiento se modifica cualitativamente en función del campo magnético y de la geometría de dicha región apical. Seguir la evolución con el campo para cada punta fabricada, y definir criterios para seleccionar la más idónea en los diferentes casos, es una tarea compleja a la cual hemos dedicado mucho esfuerzo en este trabajo. Creemos, sinceramente, que, como en muchos otros problemas físicos y, en particular, en los relacionados con fenómenos complejos, como la superconductividad, nunca se puede considerar que todo esté resuelto y controlado; sin embargo, la complejidad de la sonda brinda nuevas posibilidades conforme se progresa en su control, lo cual, combinado con la resolución alcanzada en nuestro sistema experimental, significan, en nuestra opinión, un avance importante para el estudio espectroscópico a escala atómica de los superconductores.

El avance conseguido con el desarrollo de la espectroscopia Josephson de barrido, promete ser de gran utilidad en el estudio de superconductores con parámetros de orden de estructura más compleja que el de la punta, tal como se muestra en esta tesis para el caso de la superconductividad multibanda.

La utilidad de la punta superconductora se vería muy mermada si no se complementase su uso con su fabricación controlada a las temperaturas más bajas. Los procedimientos de fabricación se han descrito en detalle en el capítulo 4. El control en la fabricación se complementa con la puesta a punto de un porta-muestras con capacidad de desplazamiento de varios milímetros, controlada con precisión mejor que la micra. Ello nos permite estudiar varias muestras, entre las que se coloca una de plomo, el material de la punta, lo que posibilita rehacerla en el momento que existen dudas sobre su estado.

Nuestro STM-STs lo hemos utilizado para estudiar dos materiales muy distintos: el NbSe₂ y el ErRh₄B₄.

El NbSe₂ se caracteriza por ser un superconductor multibanda de tipo II. Mediante nuestro estudio combinado ST/SJ, hemos propuesto una interpretación de los vórtices de NbSe₂ en términos de la superconductividad multibanda que lo caracteriza. Mediante el análisis exhaustivo de las curvas espectroscópicas, se ha demostrado que detrás de la misteriosa forma de los vórtices en este material, se esconde las variaciones anisótropas e independiente del gap superconductor asociado a cada una de las bandas existentes.

El ErRh₄B₄, que es un superconductor de los denominados reentrantes, ya que al bajar la temperatura transita a 8 K al estado superconductor, y a 0.8K presenta una transición a un estado resistivo ferromagnético. Hemos analizado en detalle la transición entre ambos estados y observado que, en un determinado rango de temperatura, nuestros resultados indican la existencia de un ordenamiento magnético modulado de los iones erbio que coexiste con un orden superconductor en el que la densidad de estados no presenta el gap de estados electrónicos prohibidos alrededor del nivel de Fermi, es decir, presenta las características conocidas como superconductividad *gapless*.

Bibliografía

- [1] G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 49:57–61, 1982.
- [2] D.M. Eigler and E.K. Schweizer. Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope. *Nature*, 344:524–526, 1990.
- [3] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler. Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface. *Science* 8, 262:218–220, 1993.
- [4] I. Giaever. Gap in superconductors measured by electron tunneling. *Phys. Rev. Lett.*, 5:147–148, 1960.
- [5] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Theory of superconductivity. *Phys. Rev.* 108, 108:1175–1204, 1957.
- [6] B.D. Josephson. Possible new effects in superconductive tunnelling. *Physics Letters*, vol. 1, Issue 7:251–253, 1962.
- [7] O. Naaman, W. Teizer, and R. C. Dynes. The fabrication of reproducible superconducting tunneling microscope tips. *Rev. Sci. Instrum.*, 72:1688, 2001.
- [8] W. Meissner and R. Ochsenfeld. *Naturwissenschaften*, 21:787, 1933.
- [9] F. London and H. London. The electromagnetic equations of the supraconductor. *Proceedings of the Royal Society A*, 149:866, 1935.
- [10] V.L. Ginzburg and L.D. Landau. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 20:1064, 1950.

- [11] B. S. Deaver and W. M. Fairbank. Experimental evidence for quantized flux in superconducting cylinders. *Phys. Rev. Lett.*, 7:43–46, 1961.
- [12] R. Doll and M. Näbauer. Experimental proof of magnetic flux quantization in a superconducting ring. *Phys. Rev. Lett.*, 7:51–52, 1961.
- [13] R. D. Parks and W. A. Little. Fluxoid quantization in a multiply-connected superconductor. *Phys. Rev.*, 133:A97 – A103, 1964.
- [14] E. Maxwell. Isotope effect in the superconductivity of mercury. *Phys. Rev.*, 78:477, 1950.
- [15] C. A. Reynolds, B. Serin, W. H. Wright, and L. B. Nesbitt. Superconductivity of isotopes of mercury. *Phys. Rev.*, 78:487, 1950.
- [16] W.S. Corak, B.B. Goodman, C.B. Satterthwaite, and A. Wexler. Atomic heats of normal and superconducting tin between 1.2 and 4.5 k. *Phys. Rev.*, 102:662–666, 1956.
- [17] R.E. Glover and M. Tinkham. Transmission of superconducting films at millimeter-microwave and far infrared frequencies. *Phys. Rev.*, 104:844, 1956.
- [18] J. Bardeen, L. Cooper, and J. R. Schrieffer. Microscopic theory of superconductivity. *Phys. Rev.*, 106:162, 1957.
- [19] L. P. Gor'kov. Microscopic derivation of the ginzburg-landau equations in the theory of superconductivity. *Sov. Phys. JETP*, 9:1364, 1959.
- [20] A. A. Abrikosov. On the magnetic properties of superconductors of the second group. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 32:1442, 1957.
- [21] H. F. Hess, R. B. Robinson, R. C. Dynes, J. M. Valles, and J. V. Waszczak. Scanning-tunneling-microscope observation of the abrikosov flux lattice and the density of states near and inside a fluxoid. *Phys. Rev. Lett.*, 62:214–216, 1989.
- [22] C. Caroli, P. G. De Gennes, and J. Matricon. Bound fermion states on a vortex line in a type ii superconductor. *Physics Letters*, 9:307–309, 1964.
- [23] J. D. Shore, M. Huang, A. T. Dorsey, and J. P. Sethna. Density of states in a vortex core and the zero-bias tunneling peak. *Phys. Rev. Lett.*, 62:3089 – 3092, 1989.

- [24] M. Tinkham. Effect of fluxoid quantization on transitions of superconducting films. *Phys. Rev.*, 129:2413–2422, 1963.
- [25] U. Essmann and H. Träuble. The direct observation of individual flux lines in type *II* superconductors. *Physics Letters A*, 24, 10:526–527, 1967.
- [26] H. Suhl, B. T. Matthias, and L. R. Walker. Bardeen-cooper-schrieffer theory of superconductivity in the case of overlapping bands. *Phys. Rev. Lett.*, 3:552–554, 1959.
- [27] G. Binning, A. Baratoff, H. E. Hoenig, and J. G. Bednorz. Two-band superconductivity in *Nb*-doped *SrTiO₃*. *Phys. Rev. Lett.*, 45:1352–1355, 1980.
- [28] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu. Superconductivity at 39 k in magnesium diboride. *Nature*, 410:63, 2001.
- [29] I. Giaver, H. R. Hart, and K. Megerle. Tunneling into superconductors at temperatures below 1k. *Phys. Rev.*, 126:941–948, 1962.
- [30] G. M. Eliashberg. Interaction between electrons and lattice vibrations in a superconductor. *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.*, 38:966, 1960.
- [31] R. C. Dynes, V. Narayanamurti, and J. P. Garno. Direct measurement of quasiparticle-lifetime broadening in a strong-coupled superconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 41:1509–1512, 1978.
- [32] B. T. Matthias, V. B. Compton, H. Suhl, and E. Corenzwit. Ferromagnetic solutes in superconductors. *Phys. Rev.*, 115:1597–1598, 1959.
- [33] A. A. Abrikosov and L. P. Gorkov. Theory of superconducting alloys with paramagnetic impurities. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 39:1781, 1961.
- [34] K. Maki. *Superconductivity*. Vol. 2, pág. 1035, Dekker, New York, 1969.
- [35] P. W. Anderson and J. M. Rowell. Probable observation of the josephson superconducting tunneling effect. *Phys. Rev. Lett.*, 10:230–232, 1963.
- [36] S. Shapiro. Josephson currents in superconducting tunneling: The effect of microwaves and other observations. *Phys. Rev. Lett.*, 11:80–82, 1963.
- [37] V. Ambegaokar and A. Baratoff. Tunneling between superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 10:486–489, 1963.

- [38] E. P. Balsamo, G. Paterno, A. Barone, P. Rissman, and M. Russo. Temperature dependence of the maximum (dc) Josephson current. *Phys. Rev. B*, 10:1881–1884, 1974.
- [39] C. S. Lim, J. D. Leslie, and H. J. T. Smith. Temperature variation of the dc Josephson current in $Pb - Pb$ tunnel junctions. *Phys. Rev. B*, 2:1651–1656, 1970.
- [40] M. Ivanchenko and L.A. Zilberman. The Josephson effect in small tunnel contacts. *Sov. Phys.JETP*, 28:1272, 1969.
- [41] A. F. Andreev. Thermal conductivity of the intermediate state of superconductors. *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.*, 46:1823–1828, 1964.
- [42] R. J. Hamers, R. M. Tromp, and J. E. Demuth. Surface electronic structure of $Si(111) - (7 \times 7)$ resolved in real space. *Phys. Rev. Lett.*, 56:1972–1975, 1986.
- [43] Y. V. Sharvin. *Sov. Phys.-JETP*, 21:655656, 1965.
- [44] S. Ciraci and E. Tekman. *Phys. Rev. B*, 40:11696, 1989.
- [45] B. L. Blackford and R. H. March. Tunneling investigation of energy-gap anisotropy in superconducting bulk pb. *Phys. Rev.*, 186:397–399, 1969.
- [46] G. I. Lykken, A. L. Geiger, K. S. Dy, and E. N. Mitchell. Measurement of the superconducting energy gap and Fermi velocity in single-crystal lead films by electron tunneling. *Phys. Rev. B*, 4:1523 – 1530, 1971.
- [47] P. G. Tomlinson and J. P. Carbotte. Anisotropic superconducting energy gap in Pb . *Phys. Rev. B*, 13:4738 – 4744, 1976.
- [48] W. L. McMillan and J. M. Rowell. Lead phonon spectrum calculated from superconducting density of states. *Phys. Rev. Lett.*, 14:108, 1965.
- [49] M. Büttiker. Scattering theory of current and intensity noise correlations in conductors and wave guides. *Phys. Rev. B*, 46:12485 – 12507, 1992.
- [50] E. Scheer, P. Joyez, D. Esteve, C. Urbina, and M. H. Devoret. Conduction channel transmissions of atomic-size aluminum contacts. *Phys. Rev. Lett.*, 78:3535, 1997.
- [51] E. Scheer, N. Agraït, J.C. Cuevas, A. Levy-Yeyati, B. Ludolph, A. Martín-Rodero, G. Rubio Bollinger, J.M. van Ruitenbeek, and C. Urbina. The signature

of chemical valence in the electrical conduction through a single- atom contact. *Nature*, 394:154, 1998.

- [52] J. C. Cuevas, A. Levy Yeyati, A. Martín-Rodero, G. Rubio Bollinger, C. Untiedt, and N. Agraït. Evolution of conducting channels in metallic atomic contacts under elastic deformation. *Phys. Rev. Lett.*, 81:2990 – 2993, 1998.
- [53] C. W. J. Beenakker and H. van Houten. Josephson current through a superconducting quantum point contact shorter than the coherence length. *Phys. Rev. Lett.*, 66:3056–3059, 1991.
- [54] R. F. Gasparovic and W. L. McLean. Superconducting penetration depth of lead. *Phys. Rev.*, 2:2519–2526, 1970.
- [55] A. Anthore, H. Pothier, and D. Esteve. Density of states in a superconductor carrying a supercurrent. *Phys. Rev. Lett.*, 90:127001, 2003.
- [56] C. P. Bean. Magnetization of hard superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 8:250 – 253, 1962.
- [57] P. Garoche, J. J. Veyssié, P. Manuel, and P. Molinié. Experimental investigation of superconductivity in $2H - NbSe_2$ single crystal. *Solid State Commun.*, 19:455, 1976.
- [58] N. Kobayashi, K. Noto, and Yoshio Muto. Thermodynamic properties of the layered superconductor $2H - NbSe_2$. *J. Low Temp. Phys.*, 27:217, 1977.
- [59] E. Boaknin, M. A. Tanatar, J. Paglione, D. Hawthorn, F. Ronning, R. W. Hill, M. Sutherland, L. Taillefer, J. Sonier, S. M. Hayden, and J. W. Brill. Heat conduction in the vortex state of $NbSe_2$: Evidence for multiband superconductivity. *Phys. Rev. Lett.*, 90:117003, 2003.
- [60] J.G. Rodrigo and S.Vieira. Stm study of multiband superconductivity in $NbSe_2$ using a superconducting tip. *Physica C*, 404:306–310, 2004.
- [61] M. D. Johannes, I. I. Mazin, and C. A. Howells. Fermi-surface nesting and the origin of the charge-density wave in $NbSe_2$. *Phys. Rev. B*, 73:205102, 2006.
- [62] R.F. Frindt, R.B. Murray, A.D. Yoffe, and G.D. Pitts. Anisotropy in the resistivity of $NbSe_2$ with pressure. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 5:154–156, 1972.

- [63] D. E. Moncton, J. D. Axe, and F. J. DiSalvo. Study of superlattice formation in $2H - NbSe_2$ and $2H - TaSe_2$ by neutron scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 34:734–737, 1975.
- [64] J. M. E. Harper, T. H. Geballe, and F. J. DiSalvo. Thermal properties of layered transition-metal dichalcogenides at charge-density-wave transitions. *Phys. Rev. B*, 15:2943 – 2951, 1977.
- [65] R.E. Peierls. *Quantum Theory of Solids*. Clarendon Press, Oxford, 1955.
- [66] B.P. Clayman. Anisotropy in the superconducting energy gap of $NbSe_2$. *Can. J. Phys.*, 50:3193, 1972.
- [67] R. C. Morris and R. V. Coleman. Tunneling measurement of the superconducting energy gap in $NbSe_2$. *Physics Letters A*, 43:11–12, 1973.
- [68] H. F. Hess, R. B. Robinson, and J. V. Waszczak. Stm spectroscopy of vortex cores and the flux lattice. *Physica B*, 169:422, 1991.
- [69] T. Yokoya, T. Kiss, A. Chainani, S. Shin, M. Nohara, and H. Takagi. Fermi surface sheet-dependent superconductivity in $2H - NbSe_2$. *Science*, 294:2518–2520, 2001.
- [70] T. Kiss, T. Yokoya, A. Chainani, S. Shin, T. Hanaguri, M. Nohara, and H. Takagi. Charge order maximized momentum dependent superconductivity. *Nature Physics*, 3:720–725, 2007.
- [71] H. F. Hess, R. B. Robinson, and J. V. Waszczak. Vortex-core structure observed with a scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 64:2711–2714, 1990.
- [72] F. Gygi and M. Schlüter. Self-consistent electronic structure of a vortex line in a type-II superconductor. *Phys. Rev. B*, 43:7609 – 7621, 1991.
- [73] M. Ichioka, N. Hayashi, N. Enomoto, and K. Machida. Local density of states in the vortex lattice in a type-II superconductor. *Phys. Rev. B*, 55:6565–6576, 1997.
- [74] N. Hayashi, M. Ichioka, and K. Machida. Effects of gap anisotropy upon the electronic structure around a superconducting vortex. *Physical Review B*, 56:9052–9063, 1997.
- [75] N. Hayashi, M. Ichioka, and K. Machida. Star-shaped local density of states around vortices in a type-II superconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 77:4074–4077, 1996.

- [76] I. Guillamon, H. Suderow, F. Guinea, and S. Vieira. Intrinsic atomic-scale modulations of the superconducting gap of $2H-NbSe_2$. *Phys. Rev. B*, 77:134505, 2008.
- [77] I. Guillamón, H. Suderow, S. Vieira, L. Cario, P. Diener, and P. Rodière. Superconducting density of states and vortex cores of 2h-nbs2. *Phys. Rev. Lett.*, 101:166407, 2008.
- [78] J E Sonier. Muon spin rotation studies of electronic excitations and magnetism in the vortex cores of superconductors. *Rep. Prog. Phys.*, 70:1717–1755, 2007.
- [79] L. P. Gor'kov and A. I. Rusinov. *Sov. Phys. JETP*, 19:922, 1964.
- [80] V. L. Ginzburg. Ferromagnetic superconductors. *Sov. Phys. JETP*, 4:153, 1957.
- [81] L. N. Bulaevskii, A. I. Buzdin, M. L. Kulić, and S. V. Panjukov. Coexistence of superconductivity and magnetism theoretical predictions and experimental results. *Advances in Physics*, 34:175–261, 1985.
- [82] E. I. Blount and C. M. Varma. Electromagnetic effects near the superconductor-to-ferromagnet transition. *Phys. Rev. Lett.*, 42:1079 – 1082, 1979.
- [83] P. W. Anderson and H. Suhl. Spin alignment in the superconducting state. *Phys. Rev.*, 116:898–900, 1959.
- [84] Ø. Fischer and A. Treyvaud. Superconductivity in the $Re_xMo_6S_8$. *Solid State Communications*, 17:721–724, 1975.
- [85] B. T. Matthias, E. Corenzwit, J. M. Vandenberg, and H. E. Barz. High superconducting transition temperatures of new rare earth ternary borides.» *proc. nat. acad. sci. usa*, 74, (1977), 1334. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 74:1334, 1977.
- [86] M.B. Maple and Ø. Fischer. *Superconductivity in Ternary Compounds II, Superconductivity and Magnetism*. 1982.
- [87] W. A. Fertig, D. C. Johnston, L. E. DeLong, R. W. McCallum, M. B. Maple, and B. T. Matthias. Destruction of superconductivity at the onset of long-range magnetic order in the compound $ErRh_4B_4$. *Phys. Rev. Lett.*, 38:987–990, 1977.
- [88] J. M. DePuydt, E. Dan Dahlberg, and D. G. Hinks. Thermodynamic study of the competition between superconductivity and magnetism in $ErRh_4B_4$. *Phys. Rev. Lett.*, 56:165 – 168, 1986.

- [89] R. Prozorov, M. D. Vannette, S. A. Law, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield. Coexistence of ferromagnetism and superconductivity in $ErRh_4B_4$ single crystals probed by dynamic magnetic susceptibility. *Phys. Rev. B*, 77:100503, 2008.
- [90] R Prozorov, M D Vannette, S A Law, S L Budko, and P C Canfield. Interplay of local-moment ferromagnetism and superconductivity in $ErRh_4B_4$ single crystals. http://arxiv.org/PS_cache/arxiv/pdf/0806/0806.2479v1.pdf, 2008.
- [91] D. E. Moncton, D. B. McWhan, P. H. Schmidt, G. Shirane, W. Thomlinson, M. B. Maple, H. B. MacKay, L. D. Woolf, Z. Fisk, and D. C. Johnston. Oscillatory magnetic fluctuations near the superconductor-to-ferromagnet transition in $ErRh_4B_4$. *Phys. Rev. Lett.*, 45:2060 – 2063, 1980.
- [92] S. K. Sinha, G. W. Crabtree, D. G. Hinks, and H. Mook. Study of coexistence of ferromagnetism and superconductivity in single-crystal $ErRh_4B_4$. *Phys. Rev. Lett.*, 48:950 – 953, 1982.
- [93] C. P. Umbach and A. M. Goldman. Pair tunneling in $ErRh_4B_4$ films. *Phys. Rev. Lett.*, 48:1433 – 1436, 1982.
- [94] U. Poppe. Tunneling experiments on a single crystal of $ErRh_4B_4$. *Physica B*, 108B:805–806, 1981.
- [95] J. M. Vandenberg and B. T. Matthias. Crystallography of new ternary borides. *Proc Natl Acad Sci USA*, 74:13361337., 1977.
- [96] B. D. Dunlap, L. N. Hall, F. Behroozi, G. W. Crabtree, and D. G. Niarchos. Crystal-field effects and the magnetic properties of rare-earth rhodium borides. *Phys. Rev. B*, 29:6244 – 6251, 1984.
- [97] G. W. Crabtree, F. Behroozi, S. A. Campbell, and D. G. Hinks. Anisotropic superconducting and magnetic properties of a single crystal of $ErRh_4B_4$. *Phys. Rev. Lett.*, 49:1342 – 1345, 1982.
- [98] H. Shiba. Classical spins in superconductors. *Progress of Theoretical Physics*, 40:435–451, 1968.
- [99] A. I. Rusinov. Theory of gapless superconductivity in alloys with paramagnetic impurities. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 56:2047, 1969.

- [100] Ali Yazdani, B. A. Jones, C. P. Lutz, M. F. Crommie, and D. M. Eigler. Probing the local effects of magnetic impurities on superconductivity. *Science*, 275:1767 – 1770, 1997.
- [101] E. W. Hudson, K. M. Lang, V. Madhavan, S. H. Pan, H. Eisaki, and S. Uchida and J. C. Davis. Interplay of magnetism and high- T_c superconductivity at individual ni impurity atoms in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. *Nature*, 411 : 920, 2001.
- [102] C.P. Moca, E. Demler, B. Jankó, and G. Zaránd. Spin-resolved spectra of shiba multiplets from Mn impurities in MgB_2 . *Phys. Rev. B*, 77:174516, 2008.
- [103] L.D. Woolf, D.C. Johnston, H.B. Mackay, R.W. McCallum, and M.B. Maple. Superconducting and normal state properties of ErRh_4B_4 and LuRh_4B_4 . *Journal of Low Temperature Physics*, 35:651, 1979.